

Zur Oxydation in reinem Sauerstoff
verteilten Aluminiums

Hans Reiber

Zur Oxydation in reinem Sauerstoff verteilten
Aluminiums

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Hans Reiber
aus
Augsburg

Februar 1959



3349/60

Referent: Professor Dr. Dr. h.c. G. M. Schwab
Tag der Prüfung: 24. Juni 1959

<u>Inhaltsverzeichnis.</u>	<u>Seite</u>
1 Problemstellung	3
2 Der Zündvorgang	3
.1 Entzündbarkeit	3
.2 Zündungsmöglichkeiten - Versuche	4
.3 Folgerungen	9
3 Ablauf der Verbrennungsreaktion	12
.1 Reaktionsfortpflanzung im Verbrennungskolben	12
.2 Die spektrale Verteilung des emittierten Lichtes	25
.3 Messungen der Lichtstromkurven in Abhängigkeit vom Al/O_2 -Verhältnis und dem Sauerstoffdruck	32
.4 Der Druckverlauf im Reaktionsgefäß	42
.5 Die Reaktionsausbeute - Umsetzungsgrad von Al in Al_2O_3	47
.6 Ergänzende Beobachtungen und Versuche	52
4 Deutung der beobachteten Erscheinungen des Oxydationsvorganges	57
.1 Die Zündung	57
.2 Die Reaktionsfortpflanzung	57
.3 Die Oxydation in der Gasphase	60
.4 Die emittierte Strahlung - Einfluß der Reaktionsbedingungen	61
5 Zusammenfassung	65

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

1. Problemstellung.

Feinverteiltes Aluminium, das mit einer natürlichen Oxydhaut bedeckt ist, verbrennt bei geeigneter Zündung in reinem Sauerstoff sehr rasch und unter starker Lichtabstrahlung. Obwohl dieser Effekt schon seit 1925 zur Lichterzeugung für photographische Zwecke in den sogenannten "Blitzlichtlampen" angewendet wird, ist der Ablauf dieser Reaktion im einzelnen noch wenig untersucht worden. Außerdem ist, da die bekannten Messungen (1, 2, 3, 4, 5) meist an handelsüblichen Blitzlichtlampen großen Kolbenvolumens und verschiedener Typen ausgeführt wurden, ein Vergleich der einzelnen Versuchsergebnisse sehr erschwert.

In der vorliegenden Arbeit sollte deswegen versucht werden, die allgemeinen Zusammenhänge aufzufinden, die die Einleitung sowie die Dauer und die Art des Ablaufes dieser Reaktion bestimmen. Es erwies sich dabei als zweckmäßig, die beobachteten Erscheinungen in zwei Gruppen zu unterteilen: Jene, die die Einleitung der Reaktion kennzeichnen und die, die bei der eigentlichen Verbrennungsreaktion ablaufen.

2. Der Zündvorgang.

2.1 Entzündbarkeit.

Damit Aluminium in Sauerstoff unter Lichterscheinung verbrennen kann, ist es notwendig, daß das Metall in geeigneter Form vorliegt. Es kann in Pulverform, in Form dünner Drähte und als Folie zur Entzündung gebracht werden. Van Liempt und De Vriend (2) fanden, daß Aluminiumdrähte mit kreisförmigem Querschnitt bis zu einem Durchmesser von 100 μ , Folien bis zu maximal 5 μ Dicke gezündet werden können. Auch Aluminiumpulver läßt sich erst bei entsprechender Feinheit zünden. Legierungszusätze zum Aluminium verändern die Zündbarkeit (2). Es werden im folgenden verschiedene Arten der Zündung beschrieben.

2.2 Zündungsmöglichkeiten - Versuche.

2.21 Zündung mittels einer Zündpille.

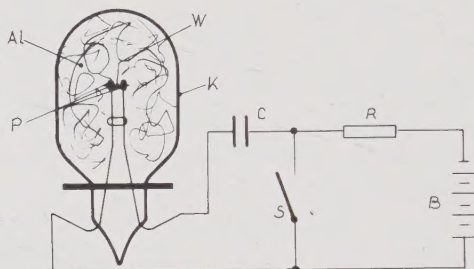


Abb. 1: Blitzlampe mit Schaltskizze des Zündgerätes.

Abb. 1 zeigt eine handelsübliche Blitzlampe mit zugehöriger Zündschaltung. In einem gasdicht verschlossenen Glaskolben K befinden sich feinverteiltes Aluminium Al und Sauerstoff. Wird der Schalter S geschlossen, so entlädt sich der Kondensator C über einen dünnen Wolframdraht W, der die Enden der beiden Elektroden verbindet. Der Wolframdraht glüht auf und entzündet die Zündpillen P, die meist aus Zirkonmetall und einem Sauerstoffträger (PbO_2 , KClO_3 usw.) bestehen. Durch die Verpuffung der Pillen werden kleine glühende Metallteilchen abgeschleudert, welche die Aluminiumfüllung entzünden.

Das Wesentliche bei dieser Art der Zündung sind offensichtlich die glühenden Metallteilchen, die im Verbrennungskolben versprüht werden und bei ihrem Auftreffen auf das Füllmaterial eine örtlich begrenzte, rasche und genügend hohe Erwärmung hervorrufen, um den Zündvorgang einzuleiten. Die Art der Zündung der Pille ist ohne Einfluß auf den Reaktionsablauf. Sie kann beispielsweise auch durch mechanische Einwirkung oder durch einen Hochfrequenzfunken erfolgen. Die Art des verwendeten Sauerstoffträgers ist von untergeordneter Bedeutung.

2.22 Zündung durch Funkenentladung.

Erzeugt man eine Gasentladung im Reaktionsgefäß in der Weise, daß ein Entladungsfunke auf die Aluminiumfüllung überspringt, so wird, bei hinreichender Intensität desselben, ebenfalls die Reaktion gezündet. Auch hier tritt eine momentane starke Erhitzung an einer Stelle des Füllmaterials auf.

2.23 Der Mitzündungseffekt.

Forsythe und Easley (1) fanden, daß eine benachbarte Folienblitzlampe oder auch eine genügend dünne, in freier Luft befindliche Folie durch eine Folienblitzlampe mitgezündet werden kann. Zur genaueren Klärung dieses Effektes wurden folgende Versuche durchgeführt:

2.231 Abhängigkeit der Mitzündung von der Entfernung.

Da bei Verwendung von drahtförmigem Aluminium der Mitzündungseffekt nur selten auftritt, wurden für die Versuche Aluminiumfolien von ca. $0,5 \mu$ Dicke verwendet. Die zündende Reaktion erfolgte in einem normalen Blitzlampenkolben mit Zündelektrode (siehe Abb. 1, Seite 4), die Mitzündung in einem ebensolchen Verbrennungskolben, jedoch ohne Zündelektrode. Das Volumen der Verbrennungskolben betrug $21,5 \text{ cm}^3$, ihr Durchmesser 3 cm. In Abhängigkeit von der Entfernung der beiden Reaktionskolben wurde die Häufigkeit der Mitzündung bestimmt. Gleichzeitig wurde durch Messung des Lichtstromverlaufes die Zeitdifferenz zwischen dem Ablauf der beiden Verbrennungsvorgänge gemessen. Die Ergebnisse zeigen Abb.2 und 3.

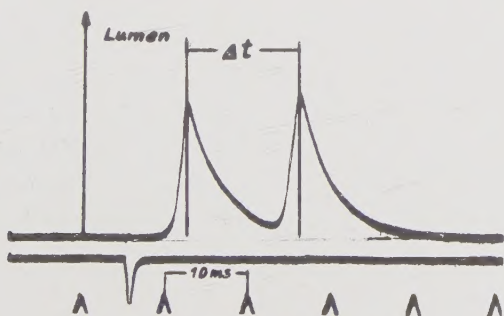


Abb 2

Abb.2: Oszillogramm des Lichtstromverlaufes von zündender und mitgezündeter Reaktion.

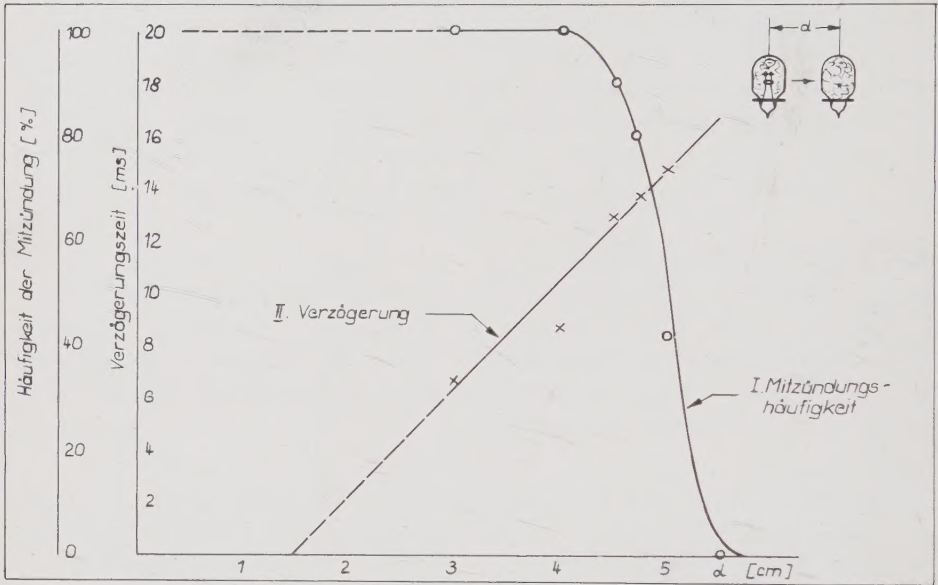


Abb. 3: Der Mitzündungseffekt bei Folienverbrennung in Abhängigkeit von der Entfernung:

- I. Mitzündungshäufigkeit,
- II. Zeitliche Verzögerung der mitgezündeten gegenüber der auslösenden Reaktion.

Die bei der Mitzündung wirksame Strahlung liegt im infraroten Bereich des Spektrums. Dies zeigte folgender Versuch: Bringt man zwischen die beiden Reaktionskolben ein Filter, das nur den infraroten Teil der emittierten Strahlung durchläßt, so wird der Mitzündungseffekt nicht beeinflusst. Umgekehrt unterbindet ein Filter, das zwar sichtbares Licht, jedoch keine Wärmestrahlung durchläßt, (z.B. sehr dünn mit Kupfer bedampfte Hostaphanfolie von Heraeus) den Effekt vollständig. Die Zündung ist also auch hier eine Folge der sehr raschen Erwärmung der Folie in Gegenwart von Sauerstoff auf eine Temperatur, die oberhalb der Schmelztemperatur des Aluminiums liegt. Mit steigender Entfernung nimmt die zeitliche Verzögerung der Folgereaktion zu (Abb. 3), was dadurch erklärt werden kann, daß der mitzündenden Folie ein bestimmter Energiebetrag zugeführt werden muß,

damit durch Temperaturerhöhung ein reaktionsbereiter Zustand erreicht wird. Die zugeführte Energie ergibt sich aus dem Zeitintegral des Lichtstromes, multipliziert mit einem Faktor, der den Anteil der emittierten wirksamen Strahlung, die den Empfänger (d.H. die zu zündende Folie) erreicht, angibt. Dieser Faktor ist bei sonst gleichen Bedingungen eine Funktion der Entfernung. Wie zu erwarten, ergibt sich daraus, daß die Folgereaktion gezündet sein muß, bevor die Zündreaktion vollständig beendet ist.

Wird der Reaktionskolben mit Stickstoff an Stelle von Sauerstoff gefüllt, so tritt in den Fällen, in denen sonst Mitzündung erfolgte, eine Erhitzung der eingeschlossenen Folie über ihren Schmelzpunkt auf.

In einer, erst nach Abschluß der Versuche uns bekannt gewordenen Arbeit weist Eggert (8) darauf hin, daß die Entzündbarkeit von dünnen Aluminiumfolien in Röhrenblitzen ein photochemischer Effekt ist. Er bestimmte die zur Zündung notwendige Energie zu 2 Ws/cm^2 , woraus er bei Annahme einer mittleren spektralen Absorption von 8 % eine Temperatursteigerung von rund $1\,200^\circ\text{C}$ errechnet. Eggert stellte außerdem fest, daß sich die zur Zündung notwendige Strahlungsenergie auf die Hälfte verringert, wenn man die Absorption der Al-Folie durch Aufbringung einer dünnen Rußschicht erhöht.

2.24 Zündung bei Erwärmung durch Stromdurchgang.

Wie bereits Van Liempt und De Vriend (2) feststellten, kann dünner Aluminiumdraht in Sauerstoff zur Verbrennung gebracht werden, indem man ihn durch Anlegen einer Spannung auf die Entzündungstemperatur bringt. Um diesen Vorgang genauer zu untersuchen, wurden Versuche mit verschiedenen starken Al-Drähten durchgeführt. Dabei sollte die Entzündungstemperatur bestimmt werden. Die Drahtdurchmesser lagen zwischen 30 und 500 μ . An die mit einer natürlichen Oxydhaut bedeckten Al-Drähte wurden verschieden hohe Spannungen angelegt, um die Aufheizgeschwindigkeit zu variieren. Die Versuche erfolgten

teils in Luft, teils unter Stickstoff.

Die Beobachtungsergebnisse waren folgende:

Bei Erwärmung wird zunächst der Oxydschlauch entsprechend der Volumenzunahme des Aluminiums gedehnt (Abb.4). Gleichzeitig setzt bei Vorhandensein von Luftsauerstoff ein mit steigender Temperatur schnell verlaufendes Dickenwachstum der Oxydhülle ein. Die Temperatur, bei der ein Aufplatzen des Oxydschlauches eintritt, hängt von der Erwärmungsgeschwindigkeit des Drahtes ab. Dies kann so erklärt werden: Die hohe Temperatur erlaubt plastische Verformungen der Oxydschicht, d.h. die Oxydschicht baut die durch die Volumenvergrößerung des Aluminiums bedingten Spannungen über "Fließvorgänge" (Diffusion, Gleitung) ab. Wird die Dehnungsgeschwindigkeit zu groß, so übersteigen die Spannungen die Festigkeit der Oxydhaut und diese reißt auf und zwar meist senkrecht zur Drahtachse. Bei entsprechend langsamer Erwärmung gelingt es, die Temperatur des Al-Drahtes bis zum Schmelzpunkt des Al_2O_3 zu steigern, ohne daß ein Bruch der Oxydhaut eintritt. Inwieweit die zunehmende Dicke des Oxydschlauches auf diese Vorgänge von Einfluß ist (Zunahme der Stabilität der Oxydhaut), läßt sich nur schwer abschätzen. Es fällt jedoch auf, daß ein voroxydierter Draht bei nochmaligem Erwärmen schon bei relativ niedrigen Temperaturen bricht.

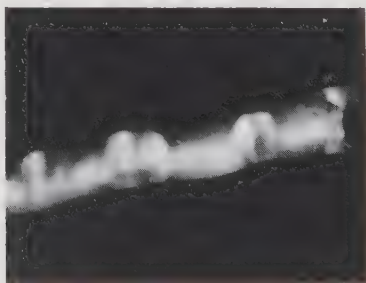


Abb.4: Elektrisch erhitzter Aluminiumdraht von 0,5 mm $\varnothing$ nach der Abkühlung (Vergrößerung 16 x). Da beim Erhitzen die Oxydhülle gedehnt wurde, haben sich beim Abkühlen des flüssigen Aluminiums zwischen diesem und dem Oxydschlauch Hohlräume gebildet.

An den Bruchstellen des Oxydschlauches tritt das flüssige, unter Druck stehende Aluminium in feinem Strahl aus. Dieser zeigt Undulationserscheinungen und zerfällt schließlich in kugelförmige Tröpfchen. Bei dünnen Drähten und entsprechend kleinen Tröpfchen findet eine vollständige, sofortige Oxydation derselben statt. Dagegen überziehen sich Tröpfchen größeren Durchmessers unter Abkühlung mit einer mehr oder weniger starken Oxydschicht, die jedoch im Gegensatz zur natürlichen Oxydhaut nicht kompakt kristallisiert, sondern Wucherungen aufweist. Der Grund für dieses Verhalten liegt in dem ungünstigen Verhältnis von Oberfläche / Volumen bei größeren Kugeln verglichen mit kleinen. Bei größeren Kugeln wird die Reaktionswärme weitgehend durch den massiven metallischen Kern aufgenommen. Die an der Oberfläche stattfindende Oxydation kann eine Abkühlung des Tröpfchens und damit die Neubildung der Oxydhaut nicht verhindern. Die Reaktion bricht ab, bevor alles Aluminium verbraucht ist.

Es zeigen sich keine prinzipiellen Unterschiede bei Drähten verschiedenen Durchmessers; auch die Atmosphäre (reiner Sauerstoff bzw. Luft) hat keinen starken Einfluß. Drähte aus Al-Mg-Legierungen zeigten dieselben Erscheinungen.

Bringt man einen geeigneten Auffänger (Objektträger etc.) in die unmittelbare Nähe des Drahtes, so können sowohl Bruchstücke des Drahtes als auch aus dem Oxydschlauch herausgeschleudertes Aluminium, das beim Auftreffen auf die Glasfläche sehr rasch abkühlt, mikroskopisch nachgewiesen werden (Abb. 5a u. 5b, 6 u. 7, Seite 10).

2.3. Folgerungen.

Auf Grund der durchgeführten Versuche zur Entzündung von feinverteiltem Aluminium in reinem Sauerstoff ergibt sich, daß der die Reaktion auslösende Vorgang in jedem Fall der gleiche ist: Eine sehr rasche lokale Erhitzung eines Teiles der Aluminiumfolie bzw. des Aluminiumdrahtes. Diese führt zur Zerstörung der geschlossenen Oxydhaut und ermöglicht damit dem Sauerstoff den Zutritt zum heißen (flüssigen) Aluminium. Ob die Reaktion wieder erlischt, oder ob sie sich

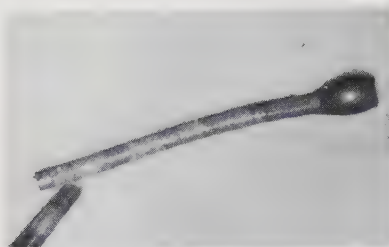


Abb 5a

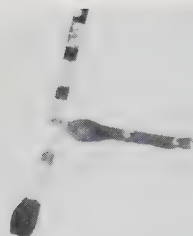


Abb 5b

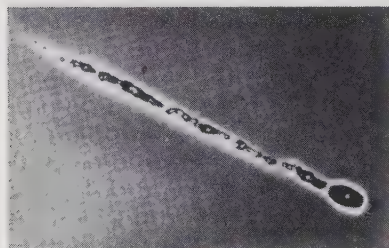


Abb 6

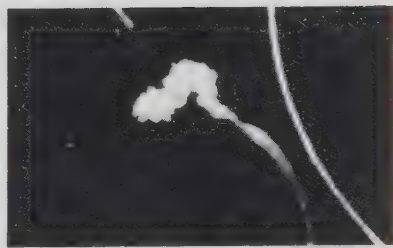


Abb 7

Abb. 5a u. 5b: Bruchstücke eines 30 µ starken Aluminiumdrahtes erhalten bei rascher Erhitzung unter Stickstoff. Die beim Herausschleudern des flüssigen Aluminiums im Oxydschlauch entstandenen Hohlräume sind deutlich erkennbar. (Vergrößerung 100 bzw. 80 x)

Abb.6: Aus einem bei rascher Erwärmung aufgeplatzten Oxydschlauch herausgeschleudertes Aluminium. Das flüssige Metall erstarrte sehr rasch beim Auftreffen auf eine dem zerstörten Drahtelement benachbarte Glasplatte (geringe Oxydbildung). (Vergrößerung 100 x)

Abb.7: Bruchstück des durch rasche Erwärmung zerstörten Aluminiumdrahtes von 30 µ Ø. Der stark deformierte Oxydschlauch hat glasartiges Aussehen, an einem Ende ist das Aluminium während des Austretens erstarrt und hat sich mit einer dicken, in der Oberfläche porösen Al_2O_3 -Schicht bedeckt. Daneben unbeschädigter Draht. (Vergrößerung 50 x)

über das ganze zur Verfügung stehende Volumen ausbreitet, hängt von der Feinheit und Form des eingebrachten Aluminiums, sowie vom Abstand der einzelnen Draht- bzw. Folienelemente ab.

Der unter 2.3 beschriebene Mitzündungseffekt kann auch für die Reaktionsfortpflanzung im Inneren des Verbrennungskolbens verantwortlich gemacht werden. Hier fallen lediglich der zweimalige Durchgang der emittierten Strahlung durch die Kolbenwand und die damit verbundenen Energieverluste weg.

3. Ablauf der Verbrennungsreaktion.

3.1 Reaktionsfortpflanzung im Verbrennungskolben.

Die vorangegangenen Untersuchungen hatten gezeigt, daß die Verbrennungsreaktion von einer bzw. mehreren Stellen des Aluminiums im Reaktionsgefäß ausgeht. Der eigentliche Reaktionsablauf, d.h. die Art und Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Verbrennung innerhalb des Kolbens wurde nun mit Hilfe kinematographischer Aufnahmen hoher Bildfrequenz untersucht. +)

3.11 Durchführung der Filmaufnahmen.

Da die Reaktion bei den untersuchten Abbrandvorgängen sehr rasch abläuft (zwischen ca. 15 und 100 ms Gesamtdauer), mußte eine hinreichend hohe Aufnahmefrequenz angewendet werden. Bei etwa 200-facher Zeitdehnung entsprechend ca. 5000 Bildern/sec wurde eine gute Auflösung der Vorgänge erreicht. Der Bildausschnitt wurde, mit Ausnahme von zwei Ausschnittsaufnahmen, so gewählt, daß der Reaktionskolben etwa das Bildfeld ausfüllte. Die gläsernen Verbrennungskolben wurden vor eine gleichmäßig ausgeleuchtete Opalglas-scheibe gestellt und bei Al-Folienfüllung zusätzlich durch zwei 2kW-Stufenlinsenscheinwerfer frontal bzw. seitlich beleuchtet. Als Aufnahmekamera fand eine Fastax-Kamera Verwendung, die mit dem Objektiv Raptar $f = 75 \text{ mm}$, teils mit, teils ohne Zwischenstutzen bestückt war. Filmmaterial: 16 mm Negativ-Gevaert 27. Die genaue Festlegung der Aufnahmefrequenz erfolgte mittels aufbelichteter Zeitmarken. Sie zeigte, bedingt durch die Konstruktion der verwendeten Kamera, einen geringen Anstieg im Verlauf des Aufnahmevorganges.

+) Die Aufnahmen wurden am "Institut für den Wissenschaftlichen Film" Göttingen, Sachbearbeiter Dr.-Ing. Rieck, durchgeführt.

3.12 Ergebnisse der Filmaufnahmen.

Der Zündvorgang.

Die Zündung erfolgte bei allen Aufnahmen in der bei Blitzlichtlampen üblichen Weise mittels einer Zündpille (2.21). Beobachtungen: Beim Anlegen der Zündspannung an die Elektroden wird zunächst die Zündpille gezündet. Diese schleudert glühende Teilchen aus metallischem Zirkon in alle Richtungen, die beim Auftreffen auf die Al-Füllung diese, meist an mehreren Stellen gleichzeitig, entzünden. Die Zündwahrscheinlichkeit ist dabei in der unmittelbaren Umgebung der Zündpille am größten, da hier auch die räumliche Dichte der abgeschleuderten glühenden Metallpartikelchen am höchsten ist. Nun pflanzt sich die Reaktion, vorausgesetzt, daß keine Behinderung durch die Wand des Reaktionsgefäßes vorliegt, nach allen Seiten mit etwa gleicher, konstanter Geschwindigkeit fort. Die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion fortschreitet, hängt dabei in erster Linie von der Art, . . . Feinheit und räumlichen Verteilung der Metallfüllung ab.

Versuch 1: Die Reaktionsausbreitung.

Es ergab sich für den einfachsten Fall eines kugelförmigen Verbrennungsgefäßes bei 24 bzw. 40 mm Gefäßdurchmesser und Zündung im Kugelmittelpunkt eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit von 0,85 m/sec. Als metallische Füllung wurde Hydronaliumdraht (6 % Mg, Rest Al) mit 30 μ $\varnothing$ verwendet. Der O₂-Ausgangsdruck betrug 680 Torr bei 20 °C, die Metallmenge war etwa stöchiometrisch und möglichst gleichmäßig über das ganze Reaktionsvolumen verteilt.

Versuch 2: Einfluß der Kolbenform auf die Reaktionsausbreitung.

Der störende Einfluß der Gefäßwand zeigt sich, wenn man ein röhrenförmiges Reaktionsgefäß verwendet, in dem die Reaktion in der Hauptsache nur in einer Richtung fortschreiten kann. So wurde z.B. bei Verwendung eines Rohres mit 90 mm Länge und 20 mm Durchmesser bei sonst gleichen Ausgangsbedingungen (680 Torr, Hydronaliumdraht 30 μ , stöch.Verh.) bei Zündung am Rohrende in Richtung der Rohrachse eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit von 0,70 m/sec. gemessen.

Versuch 3: Der Einfluß der Metallabmessungen und der Legierungszusätze.

Verwendet man an Stelle von Hydronaliumdraht (im folgenden mit Hy-Draht bezeichnet) als Füllmaterial eine Folie aus Reinaluminium mit ca. $0,5 \mu$ Dicke, so ergibt sich, bei sonst gleichen Verhältnissen wie in Versuch 2, eine Erhöhung der Fortschrittgsgeschwindigkeit der Reaktionsfront von 0,7 auf 12,7 m/sec, also auf das mehr als 18-fache.

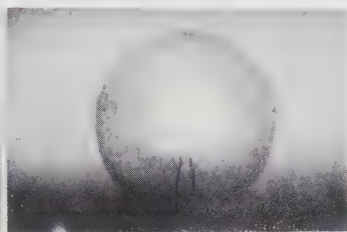
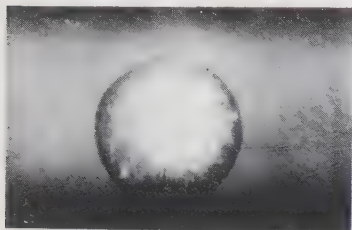
Spätere Versuche, bei denen die Abbrandgeschwindigkeit von $30 \mu \varnothing$ Hy-Draht und geschnitzelter Reinaluminiumfolie von 25μ Dicke und einer Schnitzelbreite von ca 21μ verglichen wurden, ergaben nur geringfügige Abweichungen.

Die Gesamtheit der Versuche zeigt, daß die Fortschrittgsgeschwindigkeit der Reaktion, unter sonst gleichen Bedingungen, in erster Linie von der Feinheit und der geometrischen Form des Füllmaterials bestimmt wird. Die Beilegierung von 6 % Magnesium beim Hy-Draht ist jedoch von geringem Einfluß. Abb.8 (S.15) zeigt die beschriebenen Versuchskolben bei Reaktionsbeginn.

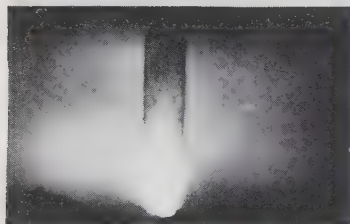
Die in Reaktion befindlichen Volumenelemente haben das Aussehen eines homogenen leuchtenden Plasmas. Dies legt die Annahme nahe, daß die Lichterscheinung, jedenfalls zum überwiegenden Teil, einem Reaktionsabschnitt entstammt, in dem die Reaktionspartner als glühende Gase vorliegen. Diese Annahme wurde durch Messung der spektralen Emission (s.3.2) gestützt, bei der sich eine schwarze Temperatur des abgestrahlten Kontinuums von $>4000^\circ\text{K}$ ergab (Messung im sichtbaren Bereich).

Während die gesamte Dauer der Reaktion, d.h. die Zeit vom Beginn der Zündung bis zum Erlöschen, außer von Art und Feinheit des Füllmaterials, sehr stark von der Form und Größe des Reaktionsgefäßes abhängt und leicht mit Hilfe einer lichtempfindlichen Zelle oszillographisch gemessen werden kann, ist die Reaktionsdauer im einzelnen Volumenelement von Kolbenform

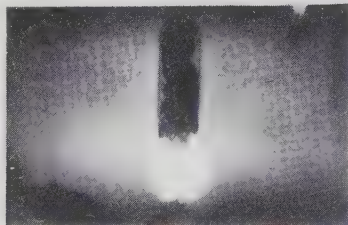
und -größe weitgehend unabhängig. Ihre Bestimmung aus den kinematographischen Aufnahmen ist recht ungenau und nur für wandnahe Volumenelemente durchzuführen. Sie ergab sich zu 20 - 30 ms bei Hy-Drahtfüllung ($30 \mu \varnothing$) und zu ca. 15 ms bei Al-Folienfüllung ($0,5 \mu$ Dicke).



Versuch 1



Versuch 2



Versuch 3

Abb. 8: Verschiedene Kolbenformen bei Reaktionsbeginn.
(zu den Versuchen 1, 2 u. 3)

Gegen Ende der Reaktion zeigen sich im Reaktionsgefäß hell strahlende und sich in verschiedenen Richtungen bewegend, vorzugsweise jedoch fallende Teilchen. Ihre maximale Größe kann wegen der auftretenden Überstrahlungen nur geschätzt werden und dürfte bei etwa 50μ liegen.

Diese Beobachtungen kann man so deuten:

Mit fallender Temperatur kondensieren kleinste Tröpfchen von Al_2O_3 aus, die als Keime wirken und wegen ihrer hohen Temperatur ein starkes Kontinuum ausstrahlen. Man muß annehmen, daß diese Teilchen schon wesentlich früher auftreten, als dies aus den Aufnahmen erkennbar ist, da sie ja erst ab einer bestimmten Größe photographisch aufgelöst werden. Diese

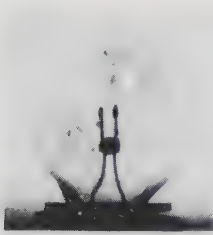
Erscheinung würde die Beobachtung erklären, daß nach Beendigung der Reaktion im Reaktionsgefäß stets kleine bis kleinste Körnchen Al_2O_3 von kugelförmiger Gestalt gefunden werden (7).

Ebenfalls nach dem Durchlaufen des Reaktionshöhepunktes kann die Bildung dunkler, lichtundurchlässiger Ablagerungen auf der Kolbeninnenwand in Form von schwarzen Flecken beobachtet werden. Ihre Dichte und Größe nimmt mit abnehmender Größe des Reaktionsgefäßes meist zu. Außerdem sind die Ablagerungen umso geringer, je dünner der verwendete Hy-Draht bzw. die Al-Folie waren. Der mikroskopische Befund zeigt, daß es sich hier um meist kugelförmige Teilchen aus unverbranntem Aluminium vermischt mit Al_2O_3 handelt, deren maximale Durchmesser etwas größer als die Dicke des verwendeten Drahtes bzw. der Folie sind. Offenbar handelt es sich hier um Reste der Metallfüllung, die nach Erreichen der Gefäßwand sich dort festsetzen und durch diese eine so starke Abkühlung erfahren, daß sich auf ihnen eine Oxydhaut bildet, die die weitere Reaktion unterbricht.

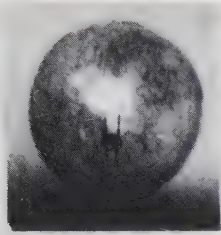
Die Ablagerungen an der Wand des Reaktionsgefäßes sind auch die Ursache von Glassprüngen, da sie durch die starke punktförmige Erhitzung des Glases Spannungen bewirken, die zum Bruch führen.

Nach Beendigung der eigentlichen Reaktion sind dann noch über einen längeren Zeitraum (bis zu einigen 100 ms) relativ große glühende Teilchen im Reaktionsgefäß zu sehen, die bei vergleichsweise schwacher Lichtabstrahlung langsam verglimmen.

Abb. 9 (S. 17) zeigt die einzelnen Phasen des Reaktionsablaufes am Beispiel des kleinen kugelförmigen Reaktionsgefäßes aus Versuch 1.



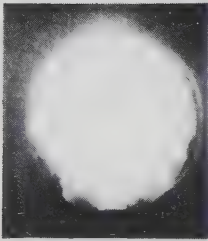
$t = 0$



$t = 54 \text{ ms}$



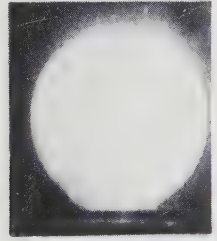
$t = 94 \text{ ms}$



$t = 134 \text{ ms}$



$t = 174 \text{ ms}$



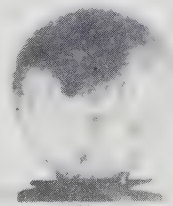
$t = 214 \text{ ms}$



$t = 254 \text{ ms}$

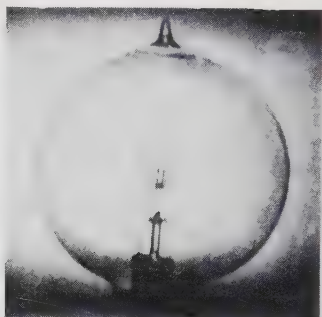


$t = 374 \text{ ms}$

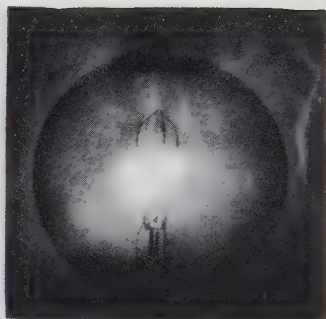


$t = 77 \text{ ms}$

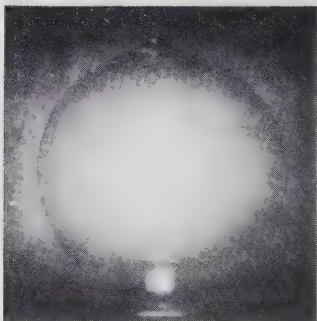
Abb.9: Einzelne Phasen des Reaktionsablaufes bei einem kugelförmigen Reaktionsgefäß (Vers.1). Die unter den Bildern angegebenen Werte geben die Zeitspanne zwischen der Zündung der Verbrennung und der entsprechenden Reaktionsphase an.



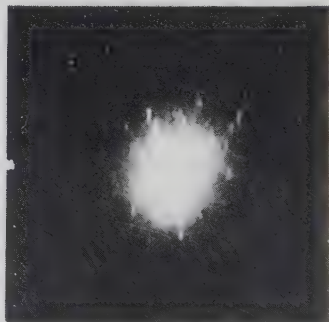
$t = 0$



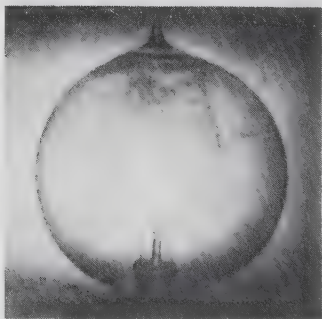
$t = 6 \text{ ns}$



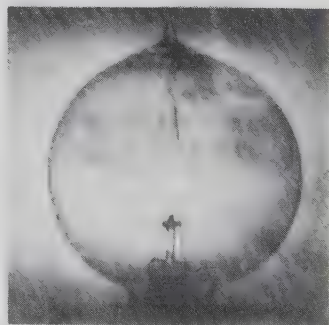
$t = 10 \text{ ns}$



$t = 100 \text{ ns}$



$t = 100 \text{ ns}$



$t = 100 \text{ ns}$

Abb.10: Verschiedene Abbrandphasen in einem großen kugelförmigen Reaktionsgefäß, bei dem die Metallfüllung sich nur im Zentrum des Kolbenvolumens befindet (Vers.4). - Die unter den Bildern angegebenen Werte geben die Zeitspanne zwischen der Zündung der Verbrennung und der entspr. Reaktionsphase an.

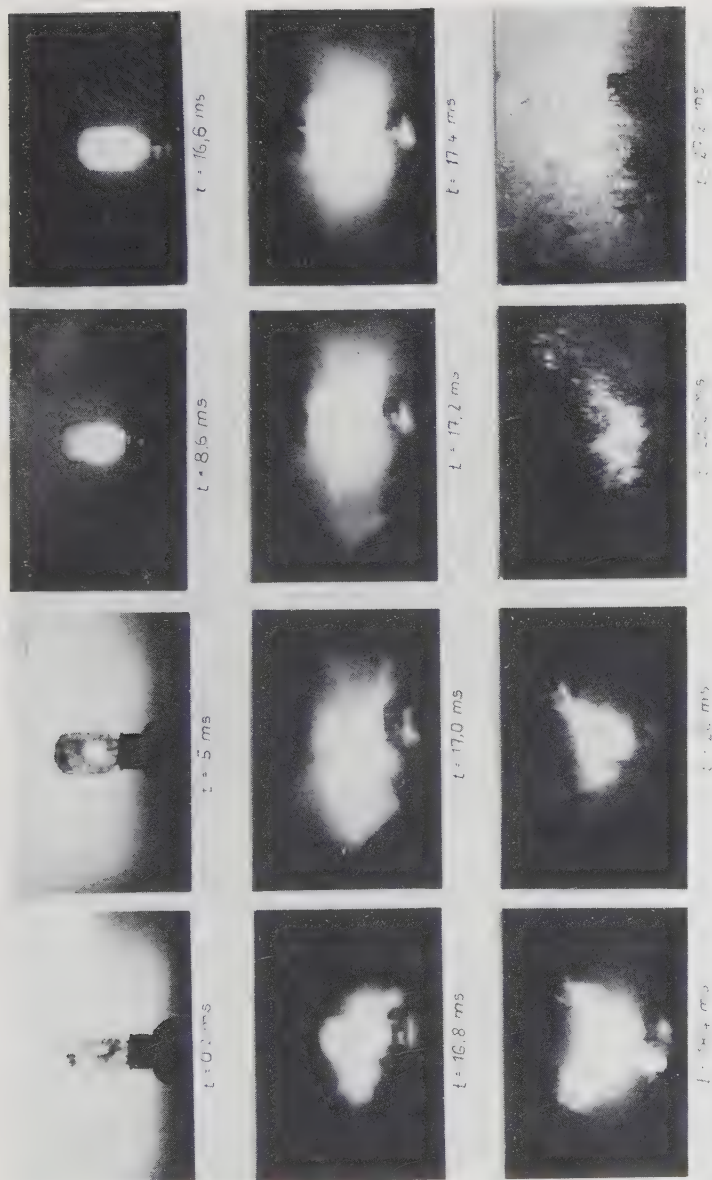


Abb. 11: Beispiel einer Explosion des Verbrennungskolbens. Der O_2 -Ausgangsdruck im Reaktionsgefäß betrug 2000 Torr.
Die unter den Bildern angegebenen Werte geben die Zeitspanne zwischen der Zündung der Verbrennung und der entsprechenden Reaktionsphase an.

Versuch 4: Die Plasmaexpansion.

Weitere Versuchsaufnahmen sollten zeigen, ob es sich bei der betrachteten Reaktion in der Hauptsache um glühende Gase handelt. Dazu wurde der Hy-Draht in der Mitte eines großen Glaskolbens so angebracht, daß die der Wandung benachbarten Zonen frei von Füllmaterial waren. Zündet man, so wird zunächst der Fülldraht entzündet, das leuchtende Plasma expandiert jedoch anschließend auf das mehr als doppelte seines Durchmessers, was einer Volumenvergrößerung auf das etwa 10-fache entspricht. Die Expansionsgeschwindigkeit lag bei 0,9 m/sec, d.h. etwas höher als die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reaktion im vollständig drahtgefüllten Reaktionsgefäß.

Abb. 10 (S.18) zeigt verschiedene Phasen dieses Abbrandvorganges.

Versuch 5: Einfluß des Gasdruckes.

Eine Expansion des reagierenden Plasmas wird auch erreicht, wenn man den Sauerstoffausgangsdruck im Reaktionsgefäß genügend hoch und die Gefäßwandung schwach hält. Dann tritt nämlich in vielen Fällen während des Reaktionsablaufes ein Zerplatzen des Reaktionsgefäßes ein, da dieses dem zu Beginn der Reaktion stark ansteigenden Innendruck nicht mehr standhalten kann. Bei den Versuchsaufnahmen betrug der Sauerstoffausgangsdruck ca. 2 atü.

Abb.11 (S.19) zeigt verschiedene Phasen der Kolbenexplosion.

Versuch 6: Zündmechanismus bei Aluminium-Drahtfüllung.

Ausschnittsaufnahmen des Reaktionsgefäßes M 1 : 1 sollten eine Klärung des Zündmechanismus der einzelnen Drahtelemente ermöglichen.

Aus den Aufnahmen ist folgendes zu ersehen:

Die Drahtelemente des aufgenommenen Volumenteiles werden von der Seite, von der sich die Reaktion nähert, stark bestrahlt.

Die Helligkeit der Reflexe, d.h. die Intensität der einstrahlten Energie nimmt zu. Gleichzeitig sind Bewegungen der Drahtelemente festzustellen, die ihre Ursache in der ungleichmäßigen Erwärmung und der dadurch hervorgerufenen Deformation des Drahtes haben dürften. Auf ein plötzlich beginnendes, helles Aufglühen der Drähte folgt dann 1 - 2 ms später eine sehr helle, das ganze Bild überstrahlende Lichterscheinung, die keine Einzelheiten mehr erkennen läßt. Die Lichtabstrahlung kann durch zwei Ursachen erklärt werden, die wahrscheinlich nebeneinander wirksam sind und nicht getrennt werden können:

- a) Die plötzlich einsetzende Verdampfung der durch die starke Einstrahlung überhitzten Drahtfüllung und die dadurch ausgelöste Reaktion zwischen Aluminiumdampf und Sauerstoff (Gasreaktion).
- b) Das expandierende Reaktions-Plasma erreicht den betrachteten Volumenteil und führt den bereits hochoverhitzten Drahtelementen die Energie zu, die sie benötigen, um in den dampfförmigen Zustand überzugehen. Für diese zweite Annahme spricht auch die Beobachtung des Versuches 4 (s.20), die zeigt, daß die Expansionsgeschwindigkeit des Plasmas in einem abgeschlossenen Gefäß und ohne Behinderung durch Drahtelemente mit 0,9 m/sec geringfügig über der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reaktion in drahtgefüllten Reaktionskolben mit 0,70 - 0,85 m/sec liegt.

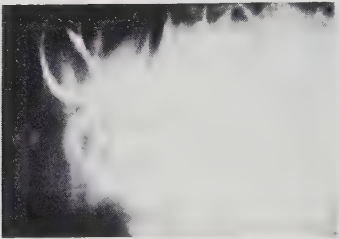
Abb.12 (S.22) zeigt verschiedene Phasenbilder vom Eintritt der Drahtfüllung in die Reaktion.

3.13 Einfluß einer Verspiegelung des Reaktionsgefäßes auf den Ablauf der Verbrennung.

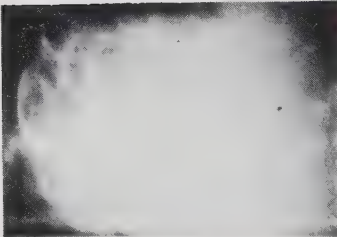
Wenn die oben gemachte Annahme, daß die Wärmestrahlung zur Reaktionsfortpflanzung im Verbrennungskolben beiträgt, richtig ist, so muß eine Erhöhung der Strahlungsintensität zu einer Reaktionsbeschleunigung führen. Besonders deutlich sollte dies bei der Folienverbrennung auftreten,



Durch die von rechts eingestrahelte Energie wird der Draht rasch erwärmt. Die linke Bildbegrenzung fällt mit der Wandung des Reaktionsgefäßes zusammen.



3 ms später wird ein helles Aufglühen des Drahtes beobachtet.



Nach weiteren 4 ms hat sich die inzwischen gezündete Gasreaktion auf nahezu das ganze Bildfeld ausgedehnt.

Abb. 12: Ausschnittsaufnahmen eines wandnahen Volumenteiles des Reaktionsgefäßes (Versuch 6). Die Bilder zeigen verschiedene Phasen der Reaktionseinleitung.

da Folien ein besonders günstiges Verhältnis von Oberfläche/Volumen aufweisen (siehe auch Mitzündungseffekt 2.23). Auch in langen zylindrischen Reaktionsgefäßen ist eine Beschleunigung der Verbrennung zu erwarten. Durch eine lichtundurchlässige Verspiegelung des Glaskolbens erreicht man die gewünschte Erhöhung der Infrarot-Intensität im Reaktionsraum. Für die Versuche wurden zwei verschiedene Gefäßformen verwendet (Abb. 13) und zwar verspiegelt und unverspiegelt. Der Lichtstromverlauf wurde mit dem Kathodenstrahl-Oszillographen gemessen.

Der O_2 -Ausgangsdruck betrug in beiden Fällen 680 Torr; die Kugeln waren mit Al-Folie $0,5 \mu$, die röhrenförmigen Kolben mit Al-Folienschnitzeln $20 \times 20 \mu \times 100 \text{ mm}$ gefüllt.

Ergebnisse:

a) Röhrenkolben.

In röhrenförmigen Gefäßen ist die Reaktionsausbreitung durch Wandeinflüsse gestört. Damit wird auch die Lichtkurve unregelmäßig. Ein ungefähres Maß für die Zeit, die die Reaktion zum Durchlaufen des zylindrischen Gefäßes braucht (Zündung-am Zylinderende), stellt jedoch die Gesamtdauer der Lichtemission dar. Es ergab sich:

für unverspiegelte Röhren	$t_{a,1} = 65 \text{ ms}$
für verspiegelte Röhren	$t_{a,2} = 60 \text{ ms.}$

b) Kugelkolben.

Vergleicht man die Zeit vom Beginn einer meßbaren Lichtabstrahlung bis zum Maximum des Lichtstromes, so hat man ein Maß für die Zeitspanne zwischen der Zündung der Reaktion und dem Ende ihrer Ausbreitung über das ganze Reaktionsvolumen. Diese Zeit ergibt sich:

für unverspiegelte Kugelkolben	$t_{b,1} = 8,0 \text{ ms}$
für verspiegelte Kugelkolben	$t_{b,2} = 6,4 \text{ ms.}$

Die Verspiegelung führt also in beiden Fällen zu einer deutlichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

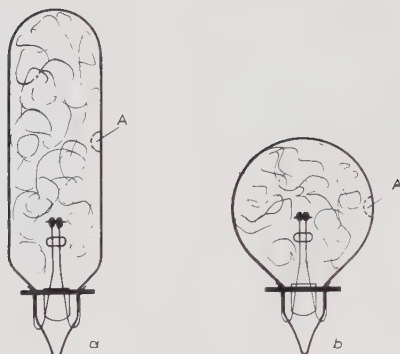


Abb.13: Aufbau der Reaktionsgefäße zur Untersuchung des Einflusses der Verspiegelung auf den Ablauf der Verbrennung.

Die Kolbenwand ist außen mit einem lichtundurchlässigen Silberspiegel versehen. An der mit A bezeichneten Stelle ist eine kreisförmige Lichtaustrittsöffnung mit 5 mm $\varnothing$ freigelassen.

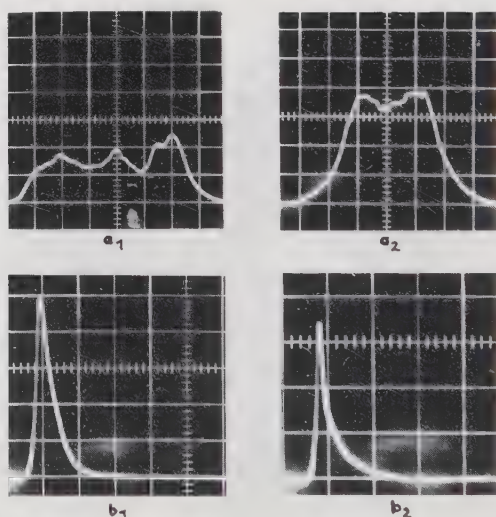


Abb.14: Oszillogramme des Lichtstrom-Zeit-Verlaufes bei verspiegelten und unverspiegelten Reaktionsgefäßen -

Vergleich:

- a₁ Röhrenkolben unverspiegelt
- a₂ Röhrenkolben verspiegelt
- b₁ Kugelkolben unverspiegelt
- b₂ Kugelkolben verspiegelt.

3.2 Die spektrale Verteilung des emittierten Lichtes.

Die spektrale Verteilung des bei der raschen Oxydation von Aluminium bzw. Hydronaliumdraht emittierten Lichtes ist schon wiederholt, meist an handelsüblichen Blitzlichtlampen untersucht worden. Die mitgeteilten Ergebnisse weichen z.T. erheblich voneinander ab. Forsythe und Easley (1) fanden, daß bei Verbrennung von reiner Aluminiumfolie die relative spektrale Emission im sichtbaren Bereich recht gut der eines schwarzen Strahlers von 3 500 °K entspreche. Leo (3) kommt zu dem Ergebnis, daß die spektrale Verteilung stark von der eines schwarzen Strahlers abweicht. Die von ihm ermittelten "Mittleren Farbtemperaturen" liegen, je nach der gemessenen Blitzlampentype, zwischen 3800 und 4700 °K. Die unterschiedlichen Ergebnisse führt Leo auf die Art des Füllmaterials zurück und zwar steigen die Farbtemperaturen in der Reihenfolge Aluminiumdraht, Aluminiumdraht + Aluminiumfolie, Aluminiumfolie. Brockmann (4) schließlich fand bei Messungen an Blitzlampen, die mit Hydronaliumdraht gefüllt waren, daß die spektrale Verteilung des emittierten Lichtes in erster Näherung der eines schwarzen Strahlers von 3700 °K entspricht. Die Uneinheitlichkeit der angeführten Ergebnisse, die bei Messungen an verschiedenen Blitzlichtlampentypen gefunden wurden, ließ vermuten, daß außer den geringen Unterschieden, die sich durch Verwendung von Reinaluminium bzw. Hydronaliumdraht ergeben, noch andere Einflüsse, wie der Sauerstoffdruck und die Form und Größe des Reaktionsgefäßes, sich auf das emittierte Spektrum auswirken.

Es wurde deswegen die spektrale Emission unter systematisch variierten Ausgangsbedingungen gemessen. Im einzelnen wurde untersucht:

Die Abhängigkeit der spektralen Emission vom Füllmaterial (Reinaluminiumfolie bzw. Hydronaliumdraht), vom Fülldruck, von der Ausgangsstöchiometrie $Al : O_2$, von der Kolbengröße und vom zeitlichen Verlauf der Reaktion.

3.21 Meßverfahren

Es wurde die auch von Leo (3) angewendete Methode mit geringen Änderungen benutzt. Diese hat den Vorteil, daß sie nur einen geringen experimentellen Aufwand erfordert. Mit einem Dreiprismen-Glas-Spektrographen von Steinheil wurden Aufnahmen der zu untersuchenden Abbrandvorgänge gemacht. Auf die gleiche Platte wurden geeignet abgestufte Spektren einer geeichten Wolfram-Bandlampe ($W_i 17$, $T = 2000^\circ K$) aufgenommen. Die Intensitätsabstufung des kontinuierlichen Spektrums erfolgte mit einem rotierenden 6-Stufensektor, wobei sich die relativen Belichtungen wie $1 : 2 : 4 : 8 : 16 : 32$ verhielten. Außerdem wurde auf jede Platte das Spektrum einer Hg-Cd-Spektrallampe zur Festlegung der Wellenlängenskala mit aufbelichtet. Als Aufnahme-Material dienten Perutz-Spektral-Rot Platten. Der auswertbare Aufnahmebereich erstreckte sich von 406 bis 670nm, wobei die Länge des Spektrums ca 160 mm betrug.

3.22 Auswertung.

Zur Messung der erzielten Schwärzungen wurde das Schnellphotometer der Firma Zeiss verwendet.

- a) Zuerst wurden in Abständen von 5 nm die Schwärzungen der Bandlampenspektren gemessen und, unter Verwendung der durch den Stufensektor gegebenen relativen Belichtungsfaktoren, für jede gemessene Wellenlänge die Schwärzungskurve gezeichnet.
- b) Die Schwärzung des durch die Reaktion erzeugten Spektrums wurde ebenfalls in Abständen von 5 nm bestimmt.
- c) Die unter b) ermittelten Schwärzungen wurden an Hand der Schwärzungskurven (unter a)) auf relative Energiewerte (bezogen auf die rel. spektrale Energie der Bandlampe an dieser Stelle des Spektrums) zurückgeführt.

- d) Durch Multiplikation der so gewonnenen Werte mit dem Relativwert der spektralen Intensität der Bandlampe bei der betreffenden Wellenlänge wurden dann die relativen spektralen Intensitäten des aufgenommenen Reaktionsspektrums gewonnen.
- e) Um die Ergebnisse der einzelnen Messungen besser vergleichen zu können, wurden schließlich alle Emissionskurven auf eine gemeinsame Basis gebracht, indem die spektrale Emission bei $\lambda = 560 \text{ nm}$ gleich 100 gesetzt wurde.

3.23 Versuchsdurchführung.

Verbrannt wurde entweder eine ca. $0,5 \mu$ starke Folie aus Reinaluminium oder ein etwa 30μ starker Hydronaliumdraht (ca. 6 % Mg enthaltend). Die Verbrennung wurde in Glaskolben verschiedener Form und Größe durchgeführt. Gezündet wurde mit einer Zündpille, das Elektrodenmaterial war Kupfermantel- oder Nickeldraht. Die verwendete Zündpaste bestand aus einer Mischung von Zirkonmetall und Bleidioxid mit Polyvinylalkohol als Bindemittel. Die Zündung wurde durch Entladung eines Kondensators von $50 \mu\text{F}$, der zuvor auf eine Spannung von 22,5 V aufgeladen worden war, über den Wolfram-Zünddraht bewerkstelligt. Die Lage der Zündpillen war jeweils in der Mitte des Reaktionsvolumens.

Abb. 15 zeigt den Aufbau der verwendeten Reaktionsgefäße.

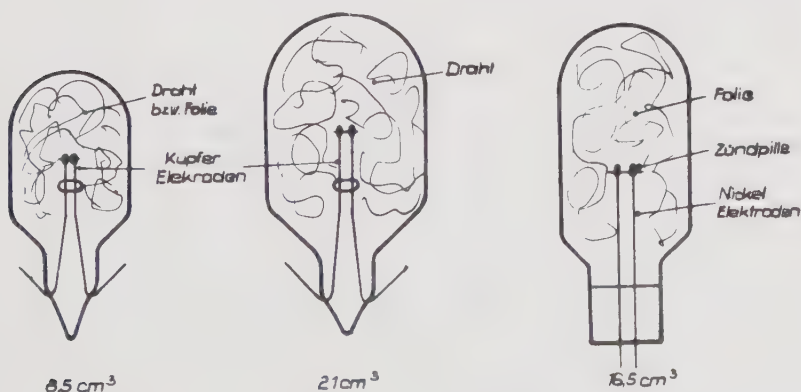


Abb. 15: Aufbau der bei den spektrographischen Aufnahmen verwendeten Reaktionsgefäße.

Die Reaktionsvolumina betrugen 8,5, 16,5 und 21,0 cm³. Bei einer bestimmten Kolbenform wurden jeweils sowohl der Sauerstoffanfangsdruck, als auch die Füllmenge an Aluminiumfolie bzw. Hydronaliumdraht variiert. Die Reaktionsgefäße wurden mit einer Linse auf dem Eingangsspalt des Dreiprismen-Spektrographen abgebildet.

3.24 Ergebnisse.

Alle angeführten Ergebnisse beziehen sich auf Versuche, bei denen der Sauerstoffausgangsdruck zwischen 350 und ca. 2100 Torr variiert wurde. Bei 350 Torr zeigten sich größere Schwankungen in der Lichtmenge und stärkere Abweichungen in der spektralen Emission, da dieser Druck insofern einen Grenzdruck darstellt, als er innerhalb der sonstigen Versuchsbedingungen gerade noch zu einem raschen (blitzartigen) Abbrand der Aluminiumfüllung in der Sauerstoffatmosphäre führt. Bei geringeren Fülldrucken wird nach der Zündung nur noch ein Aufglimmen der Folien- bzw. Drahtfüllung beobachtet. Die obere Grenze des Sauerstoff-Ausgangsdruckes war dadurch gegeben, daß die verwendeten Glaskolben der beträchtlichen Drucksteigerung, die während der Reaktion auftritt, bei der hohen thermischen Belastung nicht mehr standhielten. Die Draht- bzw. Folienfüllmenge wurde für die einzelnen Fülldrucke variiert. Ausgehend von einem erheblichen Sauerstoffüberschuß über das stöchiometrische Verhältnis wurden auch Versuche durchgeführt, bei denen der Aluminiumanteil stark im Überschuß war.

Dabei ergab sich:

- a) Die bei den Versuchen erhaltene spektrale Emission ist nicht genau reproduzierbar, da besonders bei den mit Aluminiumfolie durchgeführten Versuchen die räumliche Ausbreitung der Reaktion nach der Zündung stark von der Gleichmäßigkeit und Art der Verteilung des Metalls im Kolben abhängt. Diese ist besonders bei Verwendung von Folien immer gewissen Schwankungen unterworfen. Außerdem unterliegt naturgemäß die Zahl und Richtung der von der Zündpille ausgehenden glühenden Teilchen gewissen

unkontrollierbaren Streuungen. Durch die genannten Faktoren wird auch die Reaktionsdauer beeinflusst, was sich wiederum wegen des hohen Wärmegefälles zwischen dem Zentrum des Verbrennungskolbens und seiner Außenwand in einer Verschiebung des emittierten Strahlungsanteiles besonders im roten Gebiet des Spektrums bemerkbar macht.

- b) Es zeigte sich, daß innerhalb der Streuung die spektrale Emission unabhängig von den Ausgangsbedingungen ist, d.h. es war weder ein Einfluß des Ausgangssauerstoffdruckes noch des Al/O_2 -Verhältnisses zu beobachten. Vom Verbrennungsmaterial (Folie, Draht) wird sie nur in geringem Maße beeinflusst. Es wird im wesentlichen ein Kontinuum abgestrahlt, dem sich eine Reihe von Bandenspektren überlagert, die jedoch nur einen geringen Teil der gesamten abgestrahlten Energie ausmachen. Bei Verwendung von Hydroxaliumdraht beobachtet man außer den immer vorhandenen kräftigen Banden, die auf das AlO zurückzuführen sind, bei 500 nm eine schwache Mg-Bande.
- c) Es wurde unter Verwendung eines entsprechend synchronisierten Verschlusses zwischen Reaktionsgefäß und Spektrophenspalt die spektrale Emission in verschiedenen Phasen des Verbrennungsablaufes bestimmt. Die Öffnungszeit des Verschlusses betrug 5 ms. Dabei ergab sich, daß abgesehen vom Anfang der Reaktion und ihrem Erlöschen die relative spektrale Emission weitgehend konstant ist, während die Intensität der Strahlung ein scharfes Maximum durchläuft. Dies zeigt, daß der lichterzeugende Vorgang im Kolben während der gesamten Dauer der Reaktion unverändert bleibt, wogegen die zeitliche Änderung des Lichtstromes durch die sich ändernden Volumenanteile des Reaktionskolbens, in denen die Reaktion gerade abläuft, d.h. durch die zeitliche Änderung des Umsatzes bedingt ist. Diese Feststellung wird durch die Filmaufnahmen hoher Bildfrequenz bestätigt.

Vergleicht man die spektrale Emission während eines mittleren Reaktionsabschnittes mit der Gesamtreaktion, so zeigt sich, daß unter Erhaltung der für die Reaktion typischen Emissionskurve diese in Richtung auf größere Wellenlängen angehoben erscheint. Der Rotanteil der emittierten Strahlung ist angehoben. Dies war zu erwarten, da ja das Reaktionsvolumen bei Reaktionsbeginn erst auf die entsprechende Temperatur gebracht werden muß und sich nach dem Ende der Verbrennung auf Umgebungstemperatur abkühlt, wobei zwangsläufig Temperaturgebiete durchlaufen werden, die, verglichen mit der Reaktionstemperatur, einen erhöhten Rotanteil abstrahlen (Schmelzen, Verdampfen der Aluminiumfüllung, Kondensation des gebildeten Al_2O_3).

Abb. 16 zeigt eine Gegenüberstellung des Spektrums einer Aluminiumverbrennung und der Verbrennung von Hy-Draht.

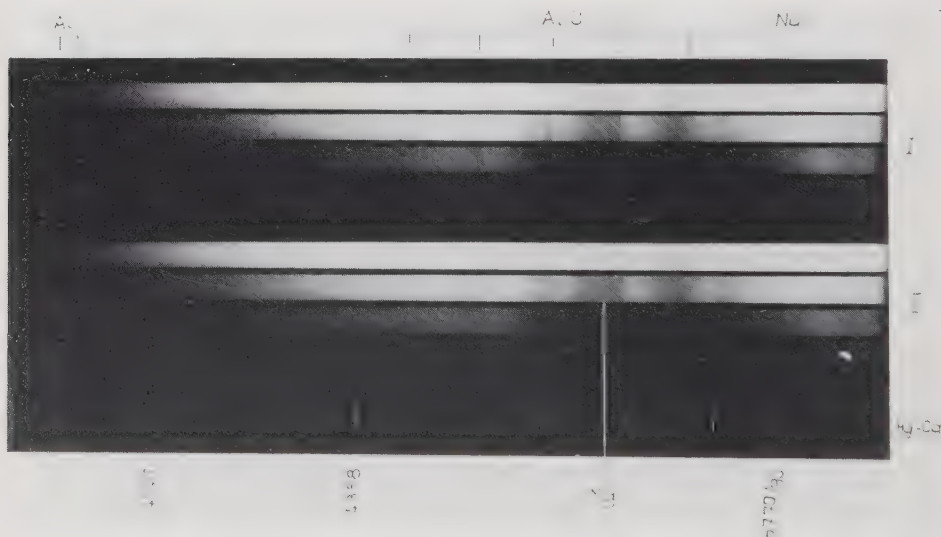


Abb. 16: Spektrographische Aufnahmen der Verbrennung (Gesamtreaktion)

- I. Reinaluminium-Schnitzel $20\text{ }\mu \times 20\text{ }\mu \times 100\text{ mm}$
- II. Hydronaliumdraht mit 7 % Magnesium $30\text{ }\mu \text{ } \varnothing$

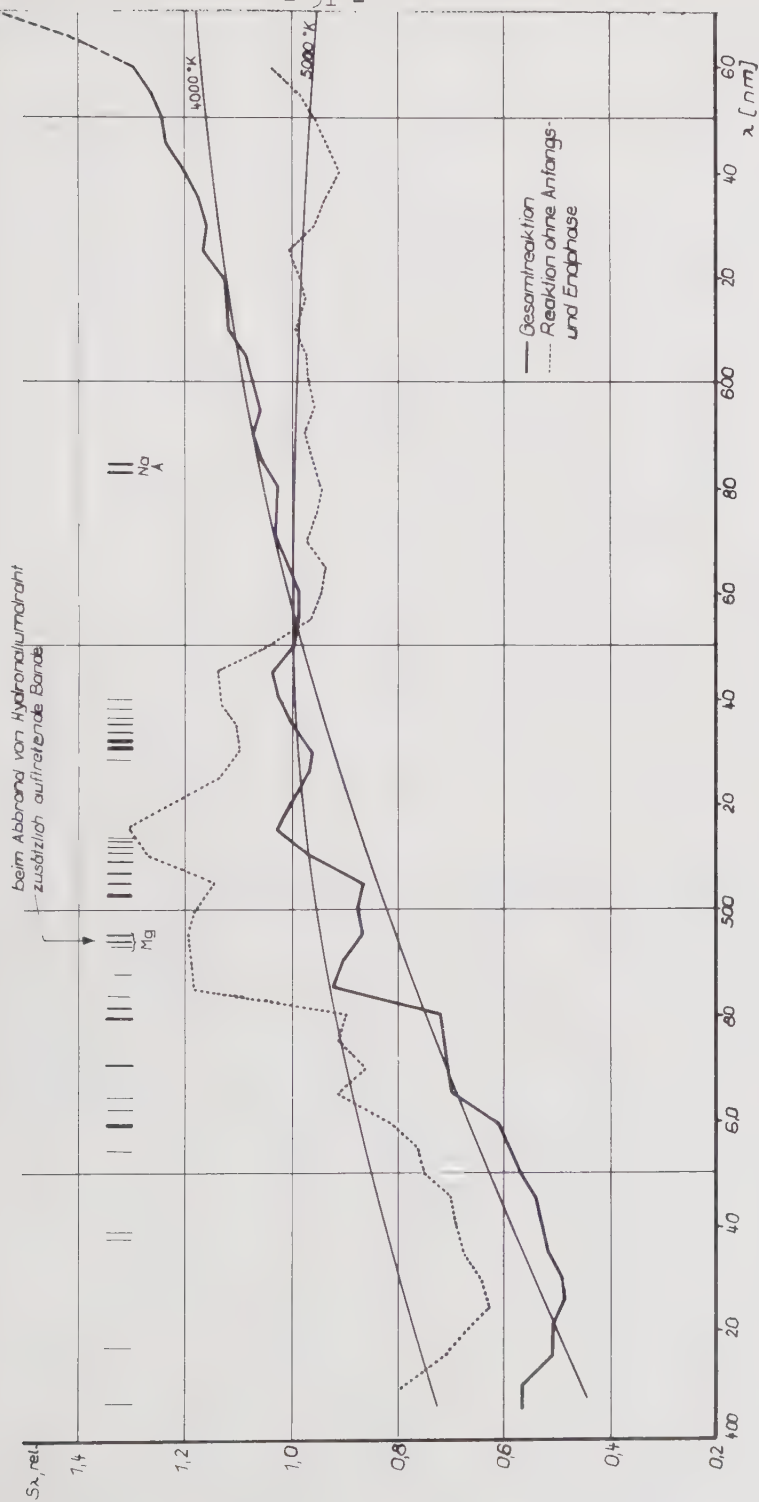


Abb. 17: Relative spektrale Emission der Aluminiumverbrennung. - Die ausbezogene Emissionskurve stellt die Gesamtreaktion, die punktierte Kurve den mittleren Reaktionsabschnitt ohne Anfangs- und Endphase dar.

Abb. 17 (S. 31) zeigt den Verlauf der relativen spektralen Emission für die Gesamtreaktion und für deren mittlere Phase.

Eine genaue Bestimmung der Reaktionstemperatur aus den Messungen der relativen spektralen Verteilung ist bisher nicht ohne weiteres möglich. Im Reaktionskolben herrscht keine über das ganze Volumen konstante Temperatur, da ja der Reaktionsbeginn, ihr Ablauf und das Erlöschen räumlich und zeitlich neben und nacheinander ablaufen, während der Empfänger nur das Integral der emittierten Strahlung registriert. Man kann jedoch der Kurve der relativen spektralen Emission entnehmen, daß die eigentliche Reaktionstemperatur oberhalb 4000 °K liegt. Bei dieser Temperatur befinden sich alle Reaktionspartner in gasförmigem Zustand, und das Kontinuum kann auf Wiedervereinigungsprozesse zwischen Ionen und Elektronen, sowie auf die Vereinigung von Atomen zu Molekülen zurückgeführt werden. Zu denselben Schlüssen kommt Brockmann (4), der dies außerdem durch die Beobachtung der bei unseren Messungen nicht mehr erfaßten Al-Linien bei 394,4 nm und 396,1 nm erhärtet. Diese verbreitern sich im Laufe der Reaktion zeitweise, was er einer entsprechenden Dampfdruckerhöhung beim Aluminium zuschreibt. Außerdem beobachtete er diese Linien in Umkehr, was eine Durchstrahlung von unverbranntem, dampfförmigem Aluminium voraussetzt.

3.3 Messung der Lichtstromkurven in Abhängigkeit vom Al/O₂-Verhältnis und dem Sauerstoffdruck.

3.31 Meßmethode.

Der für die Reaktion charakteristische zeitliche Verlauf des Lichtstromes wurde mittels eines sog. "Blitzlampen-Photometers" gemessen. Dieses bestand aus einem Photometerkasten mit Vλ - getreu gefiltertem Photoelement und einem Dreischleifen-Spezial-Lichtstrahloszillographen. Abb. 18 zeigt die Prinzipschaltung des Photometers.

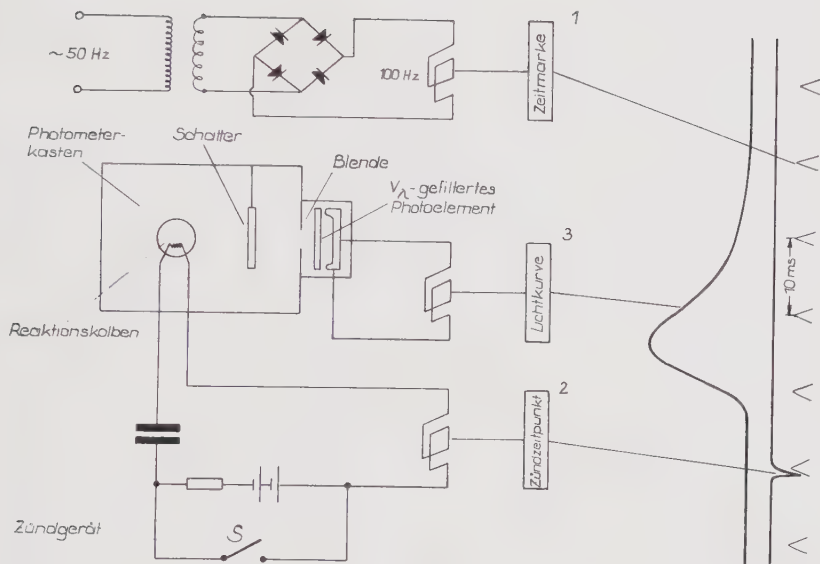


Abb. 18: Prinzipschaltung des für die Messung des Lichtstromverlaufes verwendeten Photometers. Rechts in der Abbildung ist ein Beispiel für ein mit diesem Photometer erhaltenes Oszillogramm eingezeichnet.

Schleife 1 belichtet einen Zeitmaßstab auf; der Abstand der Markierungen beträgt 10 ms. Schleife 2 gibt den Zündstromverlauf wieder und dient zur Festlegung des Zündzeitpunktes. Schleife 3 registriert den Verlauf des Lichtstromes. Die Lichtmenge wurde durch Ausplanimetrieren, der maximale Lichtstrom und die Scheitelzeit, das heißt die Zeit vom Beginn der Zündung bis zum Erreichen des maximalen Lichtstromes, durch Ausmessen ermittelt. Da, auch bei möglichst gleichen Ausgangsbedingungen, die Meßergebnisse wegen der notwendigerweise inhomogenen Verteilung des Aluminiums im Reaktionsvolumen deutliche Streuungen aufzeigen, wurde jede Messung mindestens 10 x wiederholt und das Resultat durch Mittelwertbildung errechnet.

3.32 Versuchsdurchführung.

Als Reaktionsgefäße wurden dieselben Glaskolben wie bei der Messung der spektralen Emission (Seite 27, Abb. 15, linkes und mittleres R.G.) verwendet.

Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt:

a) Reinaluminiumfolie von 0,5 μ Dicke

b) Hydronaliumdraht (ca. 6,5 % Magnesium) von 30 μ $\varnothing$.

Dabei wurde bei konstantem Kolbenvolumen und O_2 -Ausgangsdruck die vorgegebene Menge Aluminium bzw. Hy-Draht variiert. Spätere Vergleichsmessungen, bei denen der Hydronaliumdraht durch geschnittelte Folie aus Reinaluminium etwa gleicher Abmessungen ersetzt wurde, ergaben keine ins Gewicht fallenden Unterschiede im Reaktionsablauf, sowie in den erzielten Lichtmengen.

3.33 Ergebnisse.

3.331 Die Abbildungen 19 bis 22 geben die Resultate der Lichtmengenmessungen wieder. (Seite 35 bis 38)

Es ergibt sich:

a) Die Lichtmenge steigt bei konstantem O_2 -Ausgangsdruck mit zunehmender vorgegebener Aluminiummenge zunächst an, um nach Durchlaufen eines Maximums wieder abzufallen.

b) Die bei einem bestimmten O_2 -Ausgangsdruck erzielbare maximale Lichtmenge hängt nicht nur vom Verhältnis Aluminium/Sauerstoff, sondern auch vom Ausgangsdruck selbst ab. Während bei geringen Drucken das Lichtmaximum erst bei Al-Überschuß erreicht wird, verschiebt es sich mit steigendem O_2 -Ausgangsdruck in Richtung auf Zusammensetzungen, bei denen der Sauerstoff im Überschuß ist. Dies deutet darauf hin, daß der Reaktionsablauf in starkem Maße vom Druck abhängig ist und zwar in dem Sinne, daß es einen günstigsten Druck gibt; dieser muß, da bei Reaktionstemperatur alle Reaktionsteilnehmer im gasförmigen Zustand vorliegen, auch von der vorgegebenen Aluminiummenge abhängen.

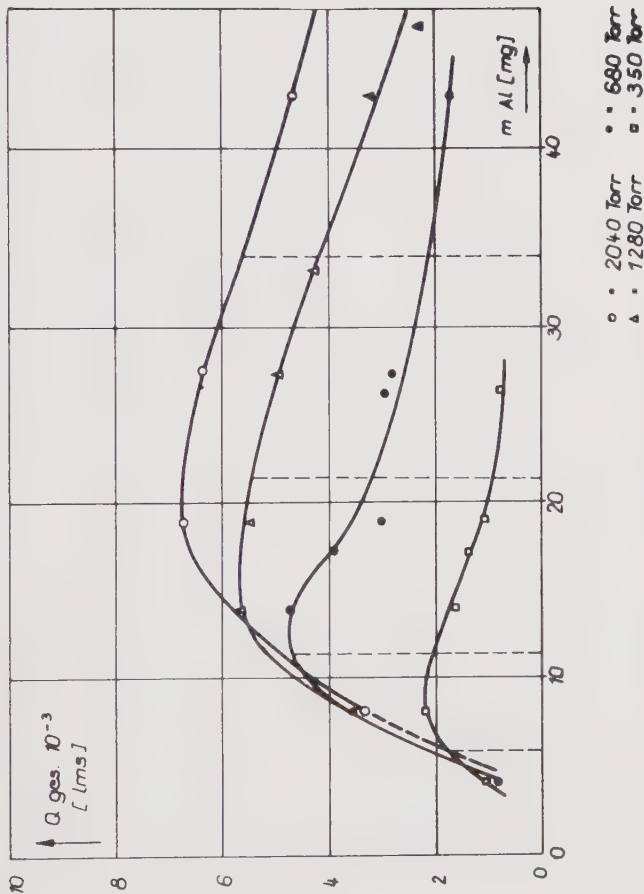


Abb. 19: Bei der Folienverbrennung abgestrahlte Gesamtlichtmenge in Abhängigkeit von der vorgegebenen Al-Menge bei verschiedenen O_2 -Ausgangsdrukken. - Reaktionsvolumen $V_R = 8,5 \text{ cm}^3$. Die gestrichelten Senkrechten markieren das stöchiometrische Al/O_2 -Verhältnis bei den verschiedenen Drucken.

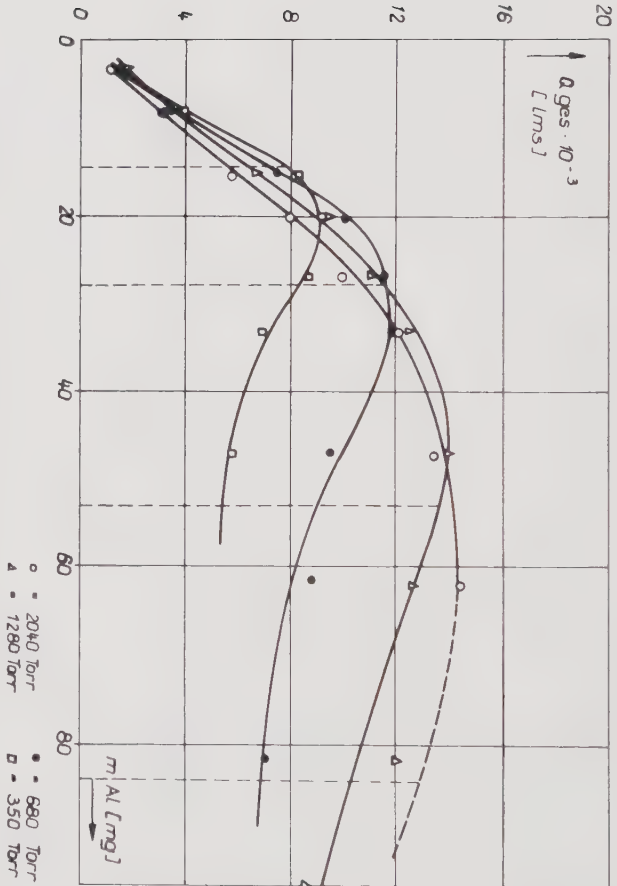


Abb. 20: Bei der Folienverbrennung abgestrahlte Gesamtlichtmenge in Abhängigkeit von der vorgegebenen Al-Menge bei verschiedenen O_2 -Ausgangsdrukken. - Reaktionsvolumen $V_R = 21 \text{ cm}^3$. Die gestrichelten Senkrechten markieren das stöchiometrische Al/O_2 -Verhältnis bei den verschiedenen Drucken.

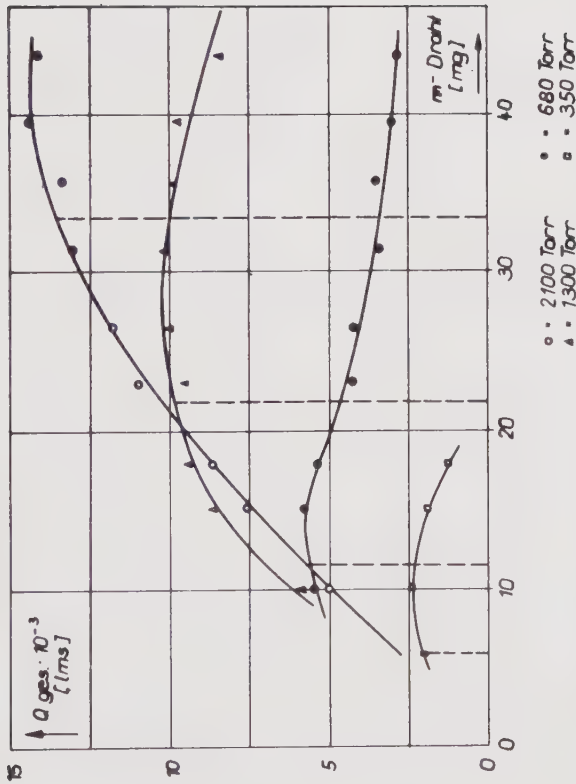


Abb. 21: Bei der Verbrennung von Hydronaliumdraht abgestrahlte Gesamtlichtmenge in Abhängigkeit von der vorgegebenen Drahteinwaage bei verschiedenen O₂-Ausgangsdrucken. - Reaktionsvolumen $V_p = 8,5$ cm³. Die gestrichelten Senkrechten markieren das stöchiometrische Al/O₂-Verhältnis bei den verschiedenen Drucken.

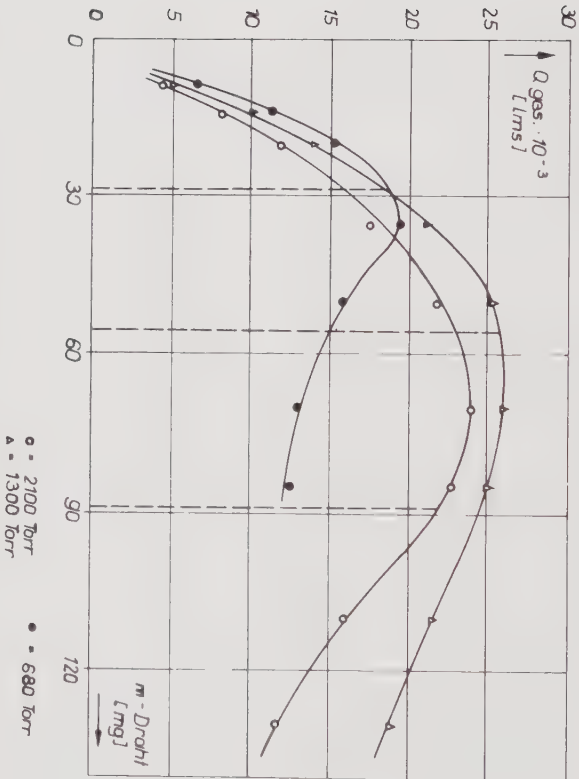


Abb. 22: Bei der Veröremung von Hydronaliumdraht abgestrahlte Gesamtlichtmenge in Abhängigkeit von der vorgegebenen Drahtteilmenge $V_R = 21 \text{ cm}^3$. Die gestrichelten Senkrechten markieren das stöchiometrische Al/O_2 -Verhältnis bei den verschiedenen Drucken.

Dies wird dadurch bestätigt, daß bei Verwendung von Al-Folien, die sehr viel rascher als Hy-Draht verbrennen und dadurch einen stärkeren Druckanstieg im Reaktionskolben ergeben, der Effekt schon bei geringeren Ausgangsdrücken auftritt. Auch die Größe und Form der Reaktionskolben ist von Einfluß, da die Reaktionsfortpflanzungsgeschwindigkeit (3.12, Vers. 2 u. 3) und die Wärmeableitung durch die Gefäßwände den Druckverlauf während der Reaktion mitbestimmen.

- c) Die maximal erreichbare Lichtmenge steigt nicht proportional dem O_2 -Ausgangsdruck, Abb. 23 (Seite 40). Bei langsamerer Verbrennung, wie sie durch Verwendung von Hy-Draht erzielt wird, erreicht sie höhere Werte, wobei das kleinere Kolbenvolumen durch bessere Wärmeableitung bei den hohen Ausgangsdrücken relativ größere Lichtmengen ergibt.

3.332 Reaktionsdauer und Form der Lichtkurven.

- a) Die Zeit vom Einleiten der Reaktion, d.h. vom Anlegen der Zündspannung bis zum Erreichen des Lichtmaximums hängt von der Art des angebotenen Aluminiums (Folie bzw. Draht) und von der Zündeinrichtung ab, jedoch, abgesehen von extremen Aluminiumüberschüssen, nur geringfügig von der Stöchiometrie und dem O_2 -Ausgangsdruck.
- b) Bei der Folienverbrennung ist der Lichtanstieg wesentlich steiler als der Lichtabfall (Abb. 24a). Bei der Drahtverbrennung ist bei geringen Füllichten ($mg\text{ Draht}/cm^3$) und O_2 -Ausgangsdrücken die Lichtkurve nahezu symmetrisch und einer Gauss'schen Glockenkurve ähnlich (Abb. 24 b). Mit zunehmender Füllichte ändert sich die Form der Lichtkurve auch hier in Richtung auf eine Anpassung an die Kurvenform der Folienverbrennung. Die Reaktionszeiten liegen beim vorher beschriebenen Versuch zwischen ca. 15 ms bei Folienverbrennung und ca. 35 ms bei Drahtverbrennung und hohen Umsätzen.

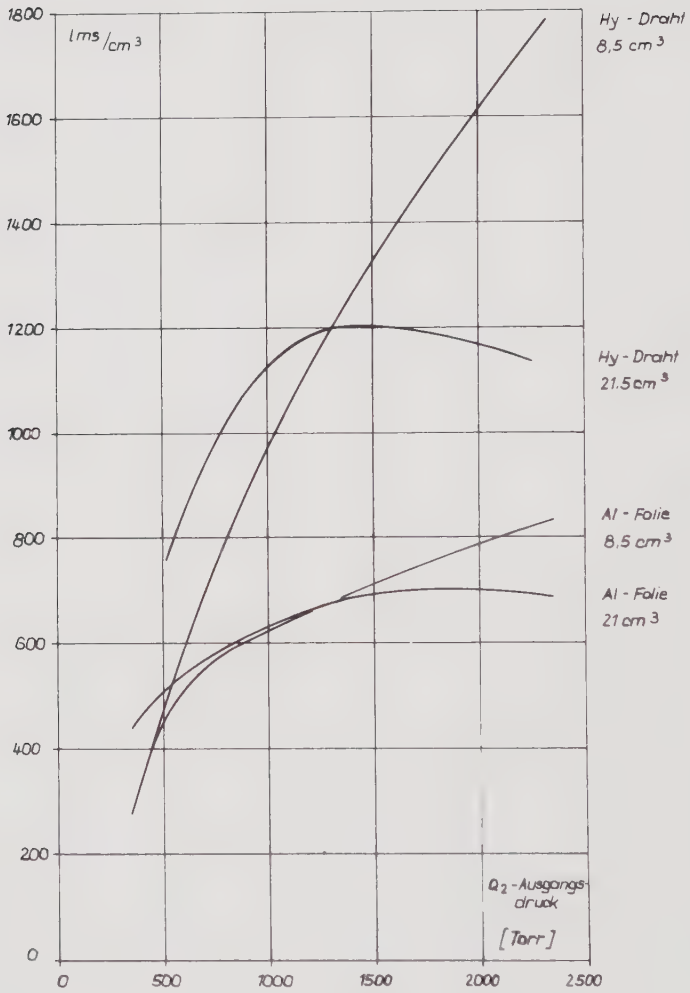


Abb. 23: Maximal erzielbare Lichtmenge in Abhängigkeit vom O_2 -Ausgangsdruck.

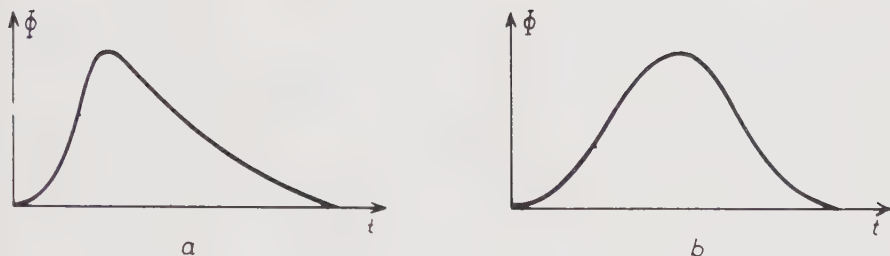


Abb. 24: Form der Lichtstrom/Zeit-Kurven.

- a) Folienverbrennung und Drahtverbrennung bei hoher Fülldichte ($\text{mg}_{\text{Al}}/\text{cm}^3$).
- b) Drahtverbrennung bei geringer Fülldichte.

Die in Abbildung 24 a und 24 b angeführten Lichtstromkurven gelten nur für die bei den Versuchen benutzten Glaskolben. Allgemein gilt, daß bei kugelförmigen Reaktionsgefäßen die Lichtstromkurve etwa die Form einer Gauss-Kurve annimmt; bei langgestreckten röhrenförmigen Gefäßen wird sie jedoch flach und weist kein ausgeprägtes Maximum auf. Die Reaktionsdauer steigt dann stark an, was auch durch die kinemato-graphischen Aufnahmen gezeigt wurde.

3.34 Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Druckverlauf während der Reaktion auf diese einen starken Einfluß ausübt. Bei vorgegebener Größe und Form des Reaktionsgefäßes, sowie Feinheit des Aluminiums durchläuft die maximal erzielbare Lichtmenge bei konstantem O_2 -Ausgangsdruck mit steigender Aluminiummenge ein Maximum. Dies fällt nicht mit dem stöchiometrischen Verhältnis Al/O_2 zusammen. Das Ausgangsverhältnis Al/O_2 , bei dem bei gegebenem O_2 -Ausgangsdruck die maximale Lichtmenge erzielt wird, ändert sich mit steigendem Sauerstoffdruck. Da dieser jedoch nicht allein den Reaktionsdruck

bestimmt, da während der Verbrennung auch dampfförmiges Aluminium und Al_2O_3 auftreten, sollte der Druckverlauf während der Verbrennung gemessen werden.

3.4 Druckverlauf im Reaktionsgefäß.

3.4.1 Aufbau des Meßplatzes.

Wegen der zu erwartenden raschen Druckänderung mußte ein möglichst trägheitsarmes Meßverfahren angewendet werden. Am geeignetsten erschien eine Messung nach dem piezoelektrischen Prinzip. Zu diesem Zweck wurde in Anlehnung an einen von G. Berlitz (6) angegebenen Quarzgeber ein Druckindikator konstruiert, der so gebaut ist, daß das Reaktionsgefäß direkt auf den Geber gespannt werden kann. Abb. 25, Seite 43. Das zwischen der Öffnung desselben und der Kammermembran befindliche Volumen wurde so klein als möglich gehalten, um die dadurch bedingte Verfälschung der Abbrandbedingungen gegenüber einem abgeschmolzenen Reaktionsgefäß und die Druckminderung an der Membran durch das Puffervolumen möglichst klein zu halten. Letzteres betrug ca. $1,6 \text{ cm}^3$; eine darüberhinaus gehende Verkleinerung hätte durch die dadurch bedingten sehr engen Querschnitte zu merklichen Anzeigeverzögerungen und einer starken Verzerrung in der Wiedergabe schneller Druckschwankungen geführt. Im Oberteil des Gebers wurde eine entsprechende Bohrung vorgesehen, damit das Reaktionsgefäß evakuiert und anschließend mit dem gewünschten Sauerstoffdruck gefüllt werden konnte. Die an dem Quarzpaar auftretenden Ladungen wurden auf das Gitter einer direkt unterhalb des Gebers angeordneten Elektrometerröhre T 166 abgeführt; im Anodenkreis dieser Röhre lag ein Siemens-Katodenstrahl-Oszillograph Oszillar 2 für die gleichzeitige Aufzeichnung von zwei Vorgängen. Die Eichung erfolgte statisch durch Anlegen eines bestimmten manometrisch gemessenen Druckes an den Geber. Der KO gestattet einmalige Ablenkung der beiden Strahlen. Die Triggerung erfolgte durch den steilen Stromanstieg im Zündkreis beim Schließen des Zündkontaktes. Der Geber wurde in einem Photometerkasten untergebracht, sodaß mit Hilfe des zweiten Systems am KO gleichzeitig mit der Druckkurve auch der Lichtstromver-

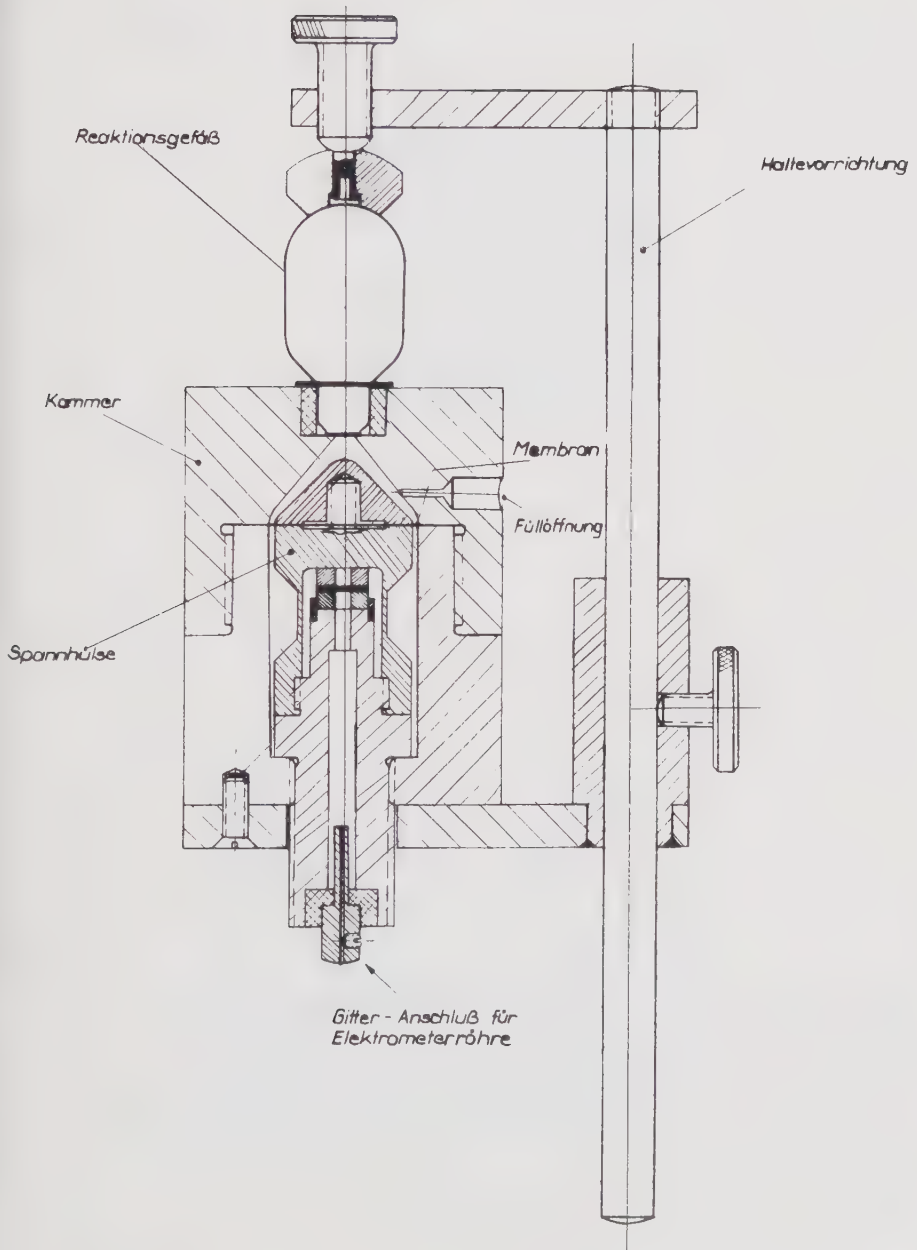


Abb. 25: Schnittzeichnung des piezoelektrischen Gebers zur Messung des Druckverlaufes.

lauf gemessen werden konnte. Die Meßergebnisse wurden photographisch registriert. Abb. 26 zeigt ein charakteristisches Oszillogramm, Abb. 27 den Aufbau der Meßapparatur.

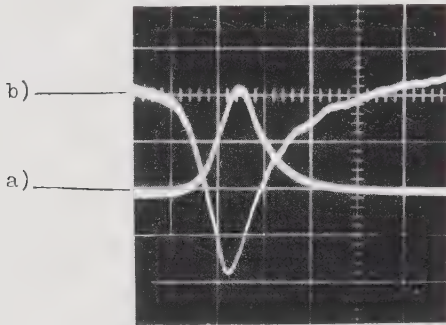


Abb. 26: Druck-Lichtoszillogramm der Aluminiumverbrennung.

- a) Lichtstromverlauf
- b) Druckverlauf (aus schaltungstechnischen Gründen wurde die Druckkurve so aufgenommen, daß Drucksteigerungen zu einer Auslenkung des Katodenstrahles in Richtung der negativen Ordinatenachse führen).

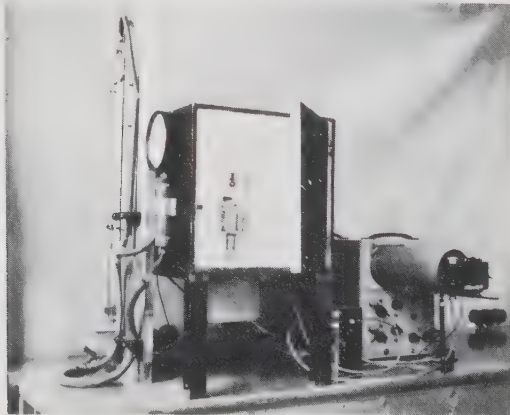


Abb. 27: Versuchsaufbau zur Messung von Druck- und Lichtverlauf der Al-Verbrennung.

3.42 Versuche: O_2 -Druckabhängigkeit der Verbrennungsvorgänge.

Gemessen wurden, wie bei der Lichtmengenmessung, (3.32, Versuchsreihe a) Verbrennungsvorgänge mit einem O_2 -Ausgangsdruck von 350, 680 und 1300 Torr; Reaktionsvolumen 8,5 bzw. 21 cm³. Die Reinaluminiumfolie hatte wie bei früheren Versuchen eine Dicke von ca. 0,5 μ und wurde durch Elektroden mit Zündpille gezündet. Die Versuchsstückzahl betrug 5 Abbrandvorgänge pro Meßpunkt. Die Ablenkgeschwindigkeit an KO wurde meist mit 8 ms/cm eingestellt; die Druckempfindlichkeit war dem zu untersuchenden Vorgang angepaßt und lag zwischen 0,4 und 1,6 at/cm.

3.43 Ergebnisse der Druckmessungen.

3.431 Druckverlauf.

Bei Reaktionsbeginn steigt der Druck gleichzeitig mit dem Licht an und durchläuft ebenso wie dieses ein ausgeprägtes Maximum. Dieses liegt zum Lichtmaximum bei allen Messungen gleich und wird ca. 1 ms vor diesem erreicht. Die bei verschiedenen Versuchen unter gleichen Ausgangsbedingungen gemessenen Druckkurven unterliegen, ebenso wie die Lichtkurven erheblichen Streuungen (ca. ± 10 % im Druckmaximum), jedoch kann eine enge Korrelation zwischen Druck- und Lichtverlauf insofern beobachtet werden, als bei Reaktionen mit einer Streuung nach großem Lichtstrommaximum auch das Druckmaximum nach größeren Werten streut und umgekehrt. Die Steilheit des Druckabfalles nach dem Maximum und damit die Zeit, die der O_2 -Restdruck benötigt, um auf seinen Endwert abzusinken, hängen sehr stark von der Ausgangsstöchiometrie ab. Während bei Aluminiumüberschuß der Abfall rasch erfolgt und der Enddruck nach etwa 100 ms nahezu erreicht ist, liegt der Restdruck bei starkem Sauerstoffüberschuß nach derselben Zeit noch deutlich über dem Ausgangsdruck (thermischer Expansionsdruck des Restgases). Abb. 28 (Seite 46) zeigt als Beispiel den Druckverlauf bei 8,5 cm³ Reaktionsvolumen und 1300 Torr Ausgangsdruck.

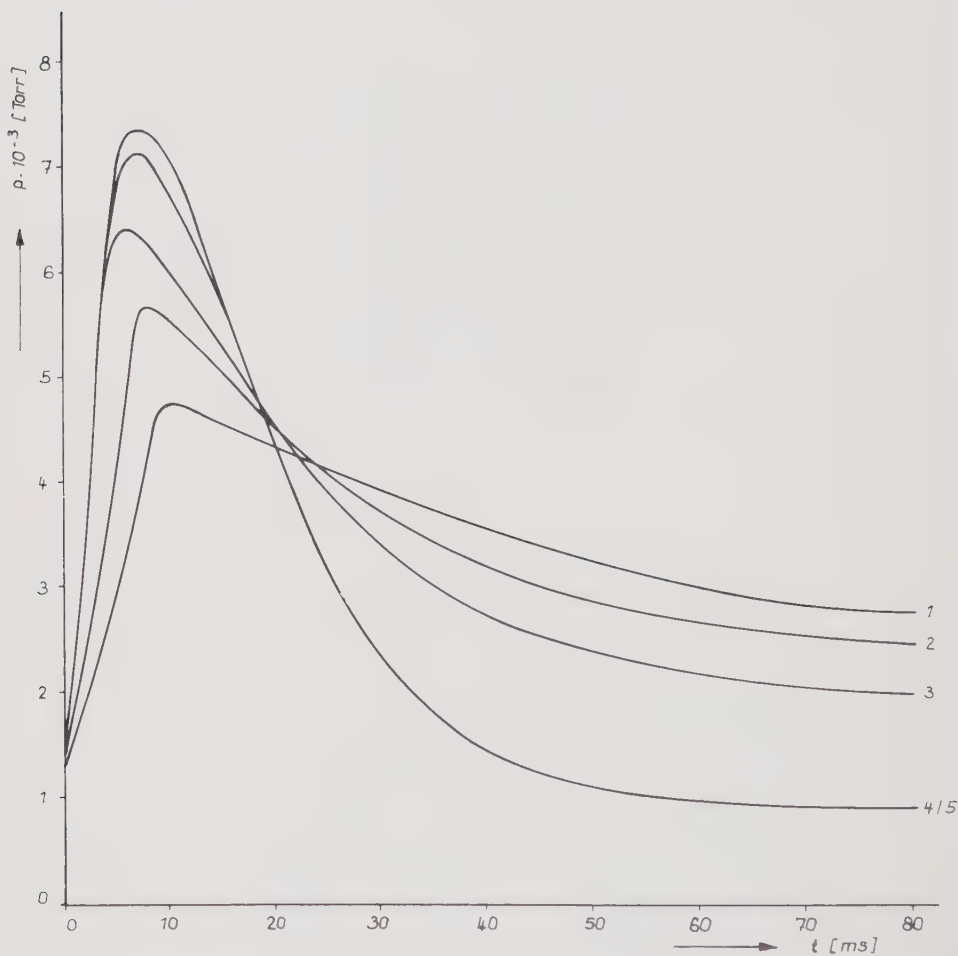


Abb. 28: Druckverlauf im Reaktionsgefäß in Abhängigkeit von der vorgegebenen Al-Menge bei konstantem Q_2 -Ausgangsdruck. Das Reaktionsvolumen betrug $8,5 \text{ cm}^3$, der Ausgangsdruck 1300 Torr.

1) 3,9 mg Al, 2) 8,0 mg Al, 3) 13,9 mg Al, 4) 18,9 mg Al
5) 26,0 mg Al.

3.432 Maximaler Reaktionsdruck.

In Abb. 29 (Seite 48) sind die gemessenen maximalen Verbrennungsdrucke in Abhängigkeit vom Al/O_2 -Ausgangsverhältnis bei verschiedenen O_2 -Fülldrücken aufgetragen.

Bei den Versuchen mit dem größten Reaktionsvolumen (21 cm^3) werden, bei gleicher Ausgangsstöchiometrie stets höhere Maximaldrucke erreicht. Diese Tatsache muß der geringeren spezifischen Oberfläche = innere Oberfläche des Reaktionskolbens/Reaktionsvolumen zugeschrieben werden, die den Umfang der Energieübertragung auf die Wand des Reaktionsgefäßes durch Stoßvorgänge verringert.

3.5 Die Reaktionsausbeute: Umsetzungsgrad von Aluminium in Al_2O_3 .

3.51 Reaktionsrückstände.

Die Reaktionskolben weisen nach Ablauf der Verbrennung starke Ablagerungen an Reaktionsrückständen auf. Diese bestehen z.T. aus Al_2O_3 und, mit steigendem Aluminiumüberschuß zunehmend, aus metallischem Aluminium. Das Al_2O_3 findet sich ausschließlich in Form von Oxydkügelchen und zwar gibt es hier zwei deutlich getrennte Größenklassen:

- a) Große, unter dem Mikroskop wie Glaskugeln aussehende Gebilde, mit einem häufigsten Durchmesser von 70μ (Streuung 20μ bis 200μ), welche in der Hauptsache bei der Drahtverbrennung entstehen.
- b) Feinste Oxydablagerungen unterhalb 6μ Durchmesser in der Hauptsache jedoch $0,5 \mu$ und kleiner, deren Form unter dem Mikroskop nicht deutlich erkennbar ist. Wartenberg (7) hat festgestellt, daß auch diese Teilchen annähernd kugelförmige Gestalt aufweisen und oft untereinander durch schmale Stege verbunden sind. Derselbe Verfasser konnte außerdem feststellen, daß es sich bei diesen kleinsten Teilchen (kleiner 10μ) nicht mehr, wie bei den großen um α -Korund, sondern um eine neue, der δ -Modifikation (Tetragonal) ähnliche Kristallform handelt.

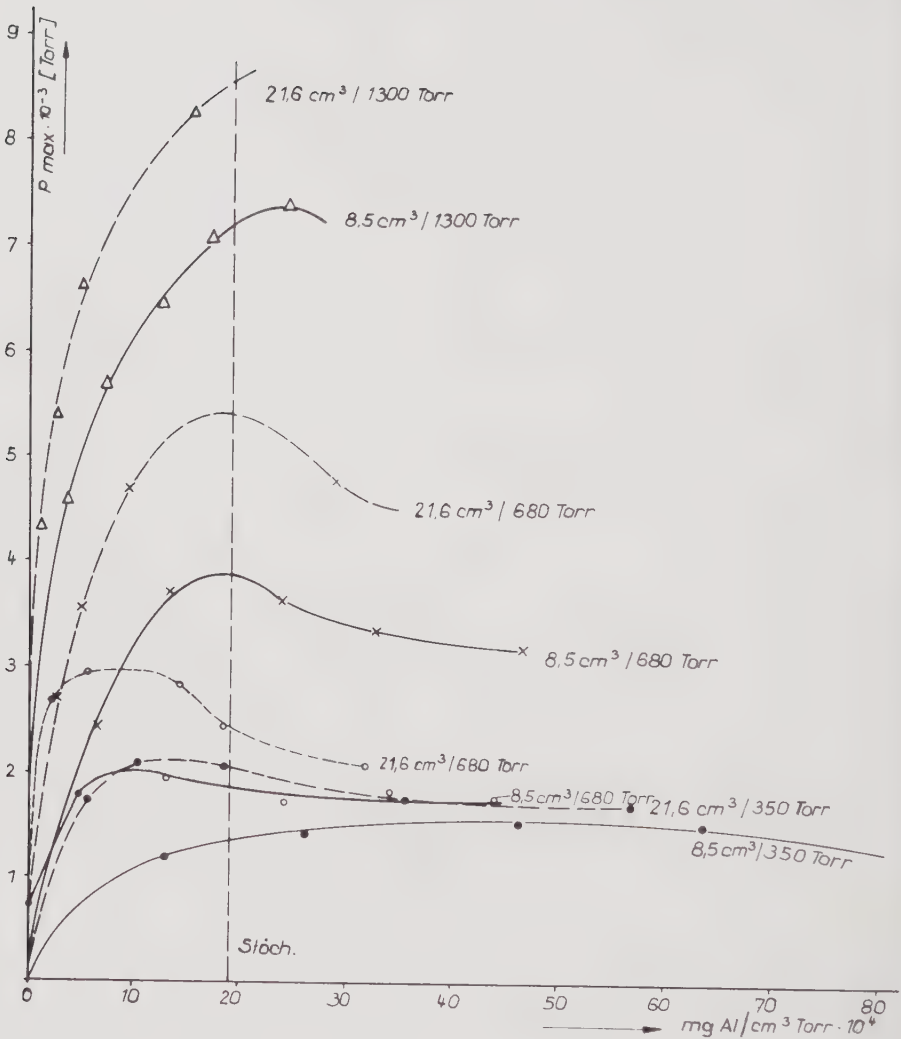


Abb. 29: Höchster im Reaktionsgefäß bei der Verbrennung auftretender Druck in Abhängigkeit vom Al/O_2 -Ausgangs-verhältnis.
 Die schwarzen Kurven beziehen sich auf die Verbrennung von $0,5 \mu$ -Reinaluminiumfolie, die roten Kurven auf die Verbrennung von Reinaluminium-Folienschnitzeln $20 \times 20 \mu$. Die gestrichelte senkrechte Linie gibt die Lage des stöchiometrischen Al/O_2 -Verhältnisses an.

Die Ablagerungen aus metallischem Aluminium haben ebenfalls kugelhähnliche Gestalt, die größeren Teilchen mit 10 - 100 μ $\varnothing$ sind jedoch meist an ihrer Berührungsfläche mit der Gefäßwand abgeplattet. Dies läßt darauf schließen, daß die Erstarrung erst beim Auftreffen auf diese erfolgte. Sie sind mit einer meist glasklaren Oxydschicht überzogen, deren Dicke bis zu $1/3$ des Kugeldurchmessers betragen kann.

Die ganz feinen metallischen Ablagerungen, die nur bei Al-Überschuß auftreten, sind von der gleichen Größenordnung wie die feinen Al_2O_3 -Kügelchen (ca. 0,5 μ $\varnothing$ im Mittel) und schlagen sich mit diesen vermischt auf der Gefäßwand nieder. Je nach dem Anteil der Aluminium-Ablagerungen nimmt der Niederschlag damit eine hell- bis schwarz-graue Färbung an.

Diese Beobachtungen bestätigen den bereits durch die photographischen Aufnahmen gezeigten Reaktionsmechanismus. Während es sich bei den feinen Ablagerungen offensichtlich um Kondensationsprodukte aus dem Plasma handelt, sind die größeren Teilchen als Rest der ursprünglichen Metallfüllung zu betrachten, die gegen die Wand des Reaktionsgefäßes geschleudert wurden, bevor ihre Verdampfung erfolgen konnte. Die Folgerung, daß sie deswegen durch den später beginnenden Niederschlag der kondensierten Produkte teilweise überdeckt wurden, wird durch den mikroskopischen Befund bestätigt. Es kann angenommen werden, daß der α -Korund seinen Ursprung in der natürlichen Oxydbelegung des Ausgangsmaterials, sowie in den relativ langsam verlaufenden Oxydationsvorgängen am flüssigen Metall hat (große metallische Kugeln mit massiver Oxydbelegung). Dagegen entsteht die neue metastabile Modifikation bei der, wie die Kleinheit der entsprechenden Oxydkügelchen zeigt, sehr raschen Erstarrung des im Reaktionsplasma in der Dampfphase gebildeten Al_2O_3 .

3.52 Quantitative Bestimmung des Umsatzes von Al in Al_2O_3

Von den Verfahren, die eine Bestimmung der umgesetzten Aluminiummenge ermöglichen, ist die Messung des Restsauerstoffdruckes nach Beendigung der Reaktion das einfachste. Da die vorgegebene O_2 -Menge bekannt ist, kann aus dem als Differenz zwischen O_2 -Ausgangs- und O_2 -Restdruck sich ergebenden Sauerstoffverbrauch die umgesetzte Aluminiummenge leicht berechnet werden. Für die Versuche wurden der besseren Vergleichbarkeit wegen dieselben Reaktionsbedingungen gewählt wie bei den Messungen der relativen spektralen Emission (3.2), der Lichtstromkurven (3.3) und des Druckverlaufes (3.4). Dies hat allerdings den Nachteil, daß zusätzlich zu dem O_2 -Verbrauch durch die Reaktion



ein Verbrauch durch teilweise Oxydation der Zündeinrichtung auftritt. Dieser erfolgt allerdings, wie die photographischen Aufnahmen zeigen, in der Hauptsache erst nach dem Ende der aktinischen Reaktion. Die Größe dieses zusätzlichen Verbrauches kann aus Parallelversuchen mit und ohne Zündeinrichtung abgeschätzt werden. Der Restdruck wurde, wie auch die erzielte Gesamtlichtmenge (3.3) in Abhängigkeit von der vorgegebenen Al-Menge für verschiedene O_2 -Ausgangsdrucke ermittelt.

Abb. 30 (Seite 51) zeigt die unter Berücksichtigung der oben erwähnten Korrektur ermittelten Restdruckkurven für die Verbrennung von 0,5 μ Al-Folien bei einem Reaktionsvolumen von 8,5 cm^3 .

Obwohl die Restdruckwerte auf Grund der oben angeführten Korrektur keinen Anspruch auf hohe Genauigkeit erheben können, sieht man deutlich, daß das Abbrandverhalten grundsätzlich gleichartig ist: Bei genügend großem O_2 -Überschuß erfolgt die Verbrennung der Folie nahezu quantitativ. Eine Ausnahme davon machen extreme O_2 -Überschüsse. Hier macht sich der Energieverlust bemerkbar, der durch die große Gasmenge entsteht, die nicht zur Reaktion beiträgt, aber

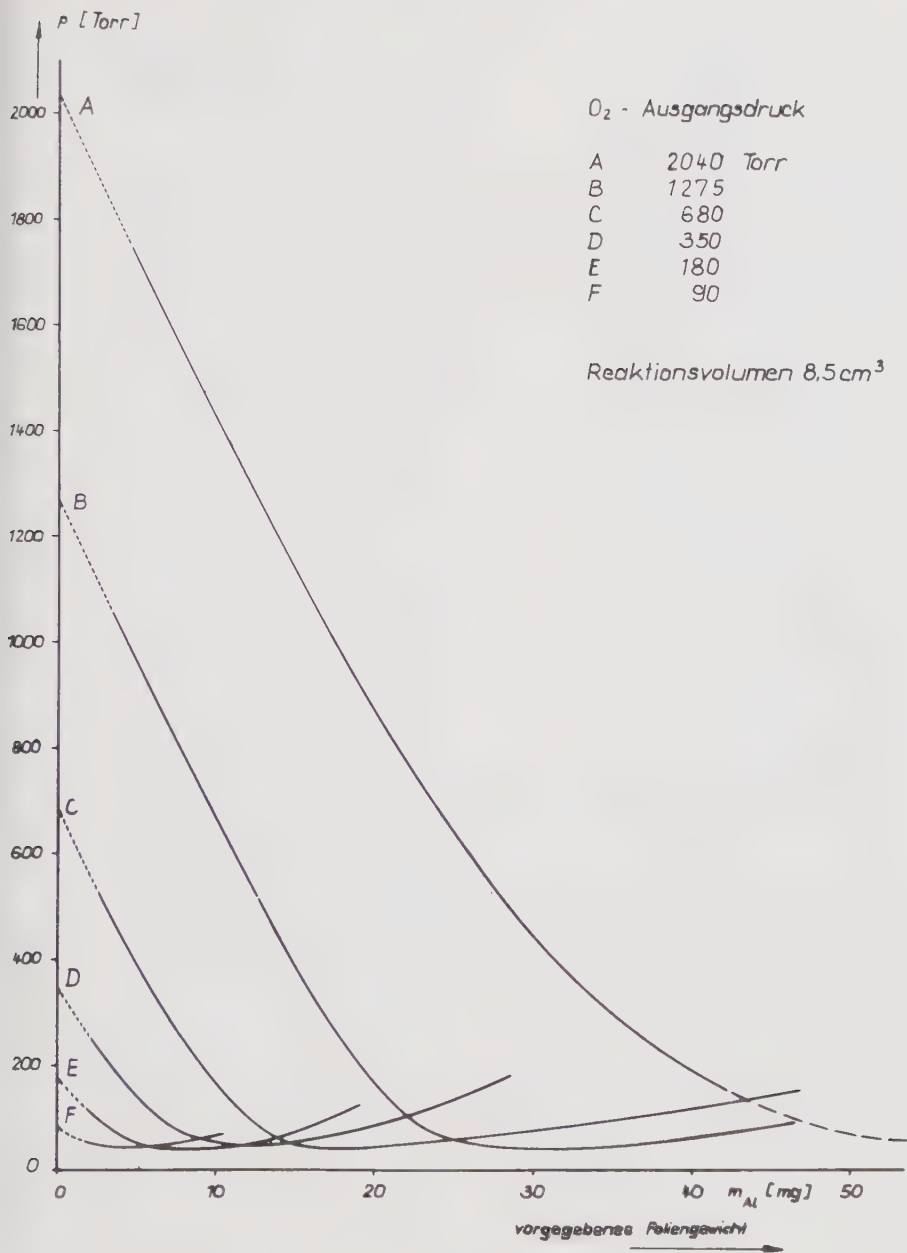


Abb. 30: Restsauerstoffdruck nach dem Reaktionsablauf in Abhängigkeit vom vorgegebenen Foliengewicht für verschiedene O_2 -Ausgangsdrücke.

trotzdem mit erwärmt werden muß. Dies führt dazu, daß die Reaktion vorzeitig abbricht. Mit wachsender Aluminiummenge verläuft die Verbrennung immer unvollständiger. Der Restdruck durchläuft bei überstöchiometrischer Aluminiummenge ein Minimum, um dann langsam wieder anzusteigen. Hier ist das unverbrennbare Metall, das durch die Reaktion erwärmt, geschmolzen und schließlich verdampft wird, die Ursache der Energieverluste, die zum Abbruch der Reaktion führen. Der geringste Restdruck, der erreicht wird, ist vom O_2 -Ausgangsdruck nicht merklich abhängig, jedoch in starkem Maße von der Form des Verbrennungsgefäßes und der Reaktionsdauer und damit von der Feinheit des eingebrachten Aluminiums.

Bei unseren Versuchen lagen bei Verbrennung von Aluminiumfolien sowohl bei dem Reaktionsgefäß mit $8,5 \text{ cm}^3$, als auch bei dem Reaktionsgefäß mit 21 cm^3 die erzielten minimalen Sauerstoff-Restdrucke bei ca. 45 Torr; bei Verbrennung von Hydronaliumdraht in den gleichen Reaktionsgefäßen in beiden Fällen bei ca. 30 Torr. Die hier erhaltenen Kurven für die Abhängigkeit des Restdruckes von der vorgegebenen Metallmenge sind in allen Fällen den in Abb. 30 gezeigten ähnlich.

3.6 Ergänzende Beobachtungen und Versuche.

3.61 Druckeffekte.

Wegen der hohen Reaktions-Spitzendrucke und der starken thermischen Belastung der Reaktionsgefäße kommt es vor, daß diese während der Verbrennung zerplatzen (siehe auch 3.12 Vers. 5, Seite 20, sowie Abb. 11, Seite 19). Die Zeit-Lichtkurve zeigt dann charakteristische Unstetigkeiten. Das gleiche gilt für den Druckverlauf. Abb. 31 (Seite 53) zeigt die Licht- und Druckkurven bei verschieden hohem O_2 -Ausgangsdruck und zwar für den Fall, daß das Reaktionsgefäß nicht zerstört wird (normaler Verlauf a) und die beim Zerplatzen resultierenden Kurven (b, c, d, e, f).

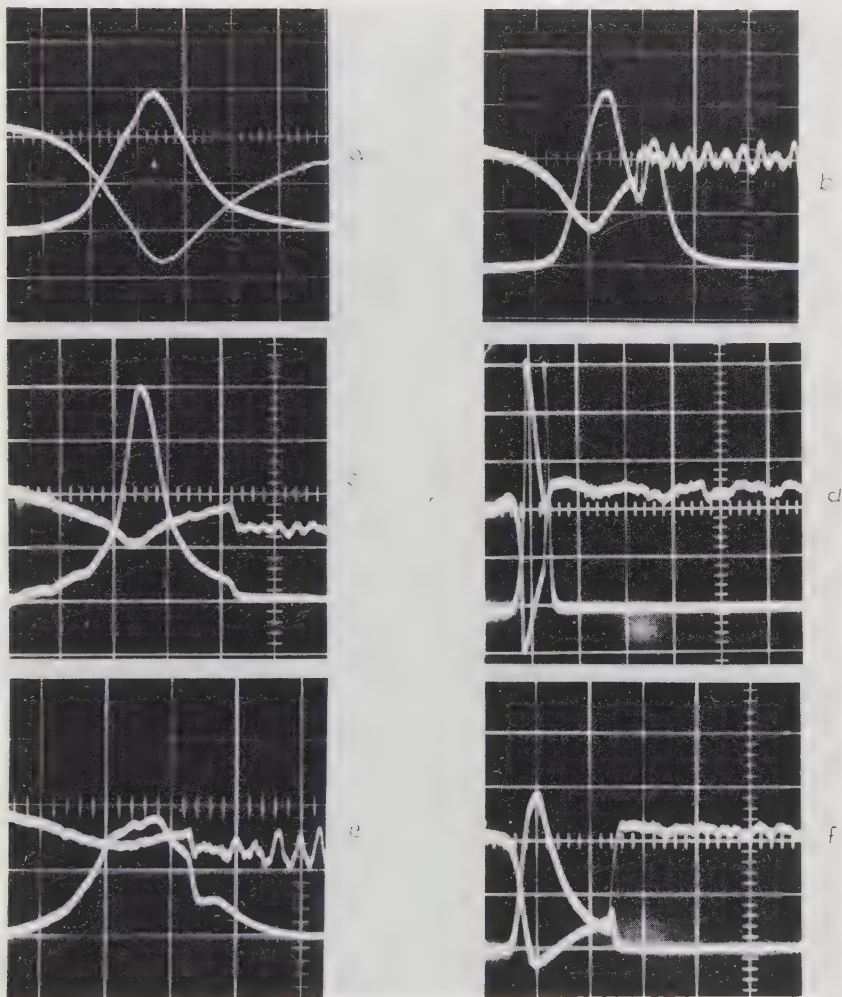


Abb. 31: Druck- und Lichtstrom-Verlauf bei der Aluminiumverbrennung: Verhalten beim Bruch des Reaktionsgefäßes. 1 cm (Absz.) = 8 ms; die Druckkurve beginnt oberhalb der Lichtkurve, ein Druckanstieg führt zu einer Auslenkung des Katodenstrahles in Richtung der negativen Ordinatenachse (schaltungstechnisch bedingt).

a) Normale Verbrennung ohne Kolbenbruch:

21 mg Al-Schnitzel 20 x 20 μ , $p_a = 680$ Torr, $V_R = 21 \text{ cm}^3$

b) Bruch des Reaktionsgefäßes:

14 mg Al-Schnitzel 20 x 20 μ , $p_a = 680$ Torr, $V_R = 9 \text{ cm}^3$

Zu Abb. 31: c) Bruch des Reaktionsgefäßes:

6,5 mg Al-Schnitzel 20x20 μ , $p_a = 350$ Torr,
 $V_R = 9 \text{ cm}^3$

d) Bruch des Reaktionsgefäßes:

21 mg Al-Folie 0,5 μ , $p_a = 1300$ Torr, $V_R = 9 \text{ cm}^3$

e) Bruch des Reaktionsgefäßes:

6,5 mg Al-Schnitzel 20x20 μ , $p_a = 350$ Torr,
 $V_R = 9 \text{ cm}^3$

f) Bruch des Reaktionsgefäßes:

28 mg Al-Folie 0,5 μ , $p_a = 1300$ Torr, $V_R = 21 \text{ cm}^3$

p_a = Sauerstoffausgangsdruck

V_R = Reaktionsvolumen

Während der Druck durch die Kolbenzerstörung rasch auf den atomosphärischen Luftdruck absinkt, steigt bei genügend hohen Reaktionsdrücken der Lichtstrom zunächst kurzzeitig stark an, um nach Durchlaufen eines ausgeprägten Maximums auf Null zurückzufallen. Liegt der Innendruck des Reaktionsgefäßes im Augenblick der Zerstörung unterhalb des atmosphärischen Luftdruckes, d.h. führt diese zu einem Druckanstieg, so tritt kein zweites Maximum des Lichtstromes auf, er fällt vielmehr rasch auf Null ab.

3.62 Druck-Licht-Oszillationen.

Um sicherzustellen, daß hier tatsächlich ein Druckeinfluß auf die Lichtemission vorliegt, wurde folgender Versuch unternommen:

In einem zylindrischen Reaktionsgefäß von 20 mm lW und 280 mm Länge wurde die stöchiometrische Menge Al-Schnitzel gleichmäßig über das ganze Volumen verteilt. Der O_2 -Ausgangsdruck betrug 680 Torr. Die Zündung erfolge am Zylinderende, sodaß die Reaktion sich in der Röhre in axialer Richtung fort-pflanzte. Abb. 32 (Seite 55) zeigt die Aufnahme der Licht- und Druckkurve einer solchen Verbrennung.

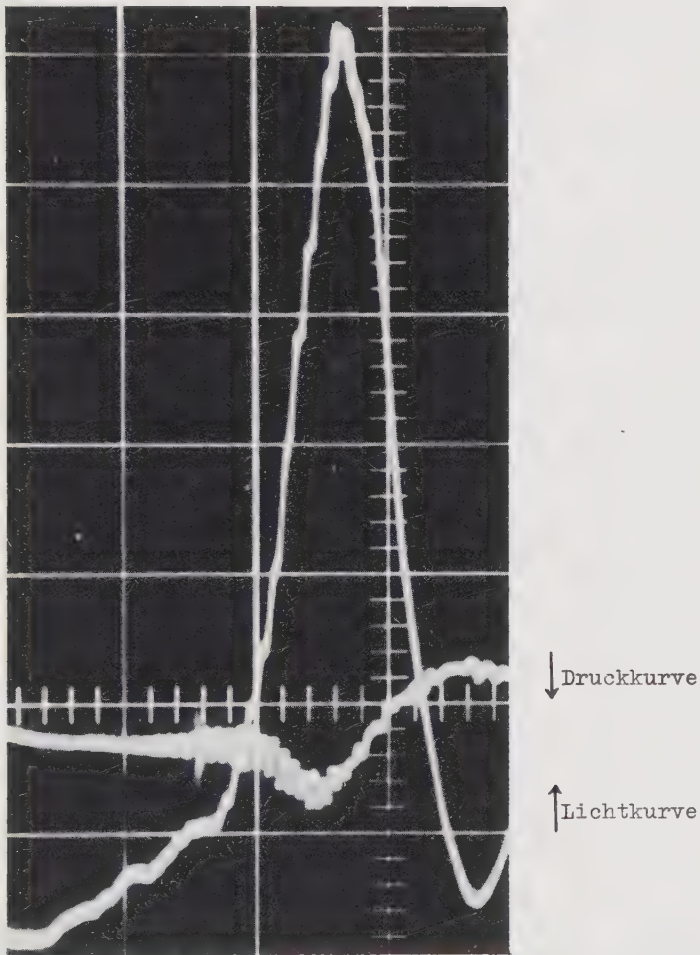


Abb. 32: Druck-Licht-Oszillationen der Al-Verbrennung in langen, zylindrischen Reaktionsgefäßen.

Beispiel: Röhrenkolben 280 mm lang, 20 mm $\varnothing$,

$\nu = \text{ca. } 615 \text{ Hz.}$

Man erkennt deutlich, daß beiden Kurven eine nahezu konstante Frequenz überlagert ist. Sie lag bei verschiedenen Messungen zwischen 555 und 675 Hz. Die überlagerten Schwingungen sind bei Druck und Licht frequenzgleich, ihre Amplitude nimmt bei den Lichtkurven mit zunehmender Amplitude der Grundkurve zu. Nimmt man an, daß eine, durch die thermische Expansion des Sauerstoffes bei der Zündung hervorgerufene Druckwelle im Rohr hin- und herläuft, so müßte diese bei jedem Durchgang durch die Reaktionszone eine entsprechende Veränderung des Lichtstromes bewirken. Unter Zugrundelegung einer mittleren Frequenz der Lichtschwankungen von 600 Hz errechnet sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Druckwelle im Rohr zu ca. 170 m/sec, was auf eine hohe Dichte der dort befindlichen Dampfphase hinweist. In reinem Sauerstoff beträgt die Schallgeschwindigkeit und damit die Druckfortpflanzungsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur 323 m/sec und steigt bei 1000 °C auf 675 m/sec. an. Eine Wiederholung des Versuchs mit Verbrennungsrohren von doppelter Länge (600 mm) brachte dieselben Ergebnisse, nur hatten hier die Druck- und Lichtschwankungen die halbe Frequenz.

3.63 Der Einfluß der Form und Beschaffenheit des Verbrennungskolbens.

Die Form des Verbrennungsgefäßes hat nicht nur, wie bereits die Aufnahmen hoher Bildfrequenz zeigten (3.1, S.13, Vers.2), Einfluß auf den zeitlichen Verbrennungsablauf und damit die Form der Lichtstrom/Zeit-Kurve, sondern auch auf die unter bestimmten Ausgangsbedingungen erzielbare Lichtmenge. Die Verbrennungskugel mit zentraler Zündung erreicht, verglichen mit länglichen oder gar röhrenförmigen Gefäßen, bei gleicher Sauerstoff- und Al-Menge, sowie bei gleichem Reaktionsvolumen die höchsten Lichtmengenwerte. Es findet also offensichtlich eine Wechselwirkung des reagierenden Plasmas mit der Wandung des Verbrennungsgefäßes statt.

Noch deutlicher wird die Wirksamkeit solcher Wandeinflüsse, wenn man die Innenseite des Verbrennungsgefäßes mit einem geeigneten Belag überzieht. So erhöht z.B. das Lackieren der Kolbeninnenwände mit Cellit-Lack die Lichtmenge, unter sonst gleichen Bedingungen und bei gleichem Sauerstoffverbrauch, um 12 - 16 %.

4. Deutung der beobachteten Erscheinungen beim Oxydationsvorgang.

4.1 Die Zündung.

Metallisches Aluminium ist auch in feiner Verteilung bei Raumtemperatur gegenüber trockenem Sauerstoff vollkommen beständig. Der Grund dafür liegt in der an Luft gebildeten Oxydhaut, die das Metall dicht umschließt. Wird diese, etwa durch mechanische Einwirkungen an irgend einer Stelle der Metalloberfläche zerstört, so kann ein Angriff des Sauerstoffes erfolgen, jedoch nur so lange bis die Verletzung ausgeheilt, d.h. bis die natürliche Oxydhaut wieder nachgebildet ist. Voraussetzung für die Einleitung der Aluminiumverbrennung ist also, daß die natürliche Oxydschicht an mindestens einer Stelle zerstört wird. Bei allen durchgeführten Versuchen (2.21 - 2.24) verläuft die Zerstörung der Oxydhaut über eine starke lokale Erwärmung des Drahtes oder der Folie. Es kann jedoch keine Entzündungstemperatur angegeben werden, da, wie vor allem die Versuche zur Zündung durch elektrische Erhitzung gezeigt haben, nicht die Temperatur selbst, sondern ihre rasche zeitliche Änderung als der auslösende Vorgang zu betrachten ist. Auf dem Weg über die thermische Ausdehnung und die dadurch bedingten Spannungen wird ein Aufreißen und damit eine Zerstörung des Oxydfilmes bewirkt. Unter bestimmten Bedingungen, die im folgenden behandelt werden, kann die Reaktion sich nun von dort über den gesamten Reaktionsraum ausbreiten.

4.2. Die Reaktionsfortpflanzung.

Die Reaktion nimmt, wie die Aufnahmen hoher Bildfrequenz zeigen (siehe auch 3.1), von einer oder mehreren Stellen der Metallfüllung ihren Ausgang und pflanzt sich, solange keine Behinderung durch die Gefäßwände stattfindet oder ein Zusammentreffen mit einer von einer anderen Stelle ausgehenden Reaktionsfront erfolgt, nach allen Seiten mit nahezu gleicher Geschwindigkeit fort. Hier sind vor allem drei Feststellungen von Interesse:

- a) Die Geschwindigkeit, mit der die Reaktionsfront fortschreitet, hängt in erster Linie von der Feinheit des eingebrachten Materials ab. Sie ist unter sonst gleichen Verhältnissen umso größer, in je feinerer Verteilung das Metall vorliegt.
- b) Wandeinflüsse führen zu einer Verringerung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit.
- c) Die Ausgangskonzentrationen von Sauerstoff und Aluminium beeinflussen die Fortschrittgsgeschwindigkeit der Reaktion nur geringfügig. Im allgemeinen ist bei annähernd stöchiometrischen Mischungen ein leichtes Ansteigen mit wachsender Konzentration zu bemerken.

Die beschriebenen Erscheinungen zeigen, daß es sich bei der Fortpflanzung der untersuchten Reaktion um einen thermischen Vorgang handelt:

Das gesamte Reaktionsvolumen sei in Volumenelemente unterteilt, dabei ist die Größe so zu wählen, daß jedes Volumenelement außer Sauerstoff auch noch einen kleinen Teil der Metallfüllung umfaßt. Wird nun in einem solchen Volumenelement die Reaktion gezündet, so werden Wärmeenergie und Reaktionsprodukte an die umgebenden Volumenelemente abgeführt und zünden dort auf dem Weg über eine rasche Erwärmung die Reaktion ebenfalls. Während also das zuerst gezündete Volumenelement eine Wärmequelle darstellt, sind die umgebenden Elemente solange Energieempfänger bis auch sie durch die beginnende Umsetzung zu Wärmequellen werden und so ihrerseits die Energie an die folgende Schicht abgeben usw. Die für den Start der Reaktion notwendige Wärmemenge wird also gewissermaßen von Schicht zu Schicht weitergereicht. Bei zahlreichen Verpuffungen in reaktionsfähigen Gasgemischen verläuft die Reaktionsfortpflanzung in ähnlicher Weise, jedoch muß hier nur die Aktivierungsenergie für die zu zündende Reaktion aus der freien Enthalpie der bereits reagierenden Volumenteile des Gasgemisches entnommen werden. Bei der Aluminiumverbrennung hingegen wird zuerst das Metall selbst soweit erhitzt, bis es nach Überführung in die flüssige bzw. dampfförmige Phase die Oxydhülle sprengt. Dabei wird die Erwär-

mung des Metalls umso rascher erfolgen, je vollständiger die an das Volumenelement abgegebene Energie aufgenommen wird und je feiner die Verteilung, d.h. je größer das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des absorbierenden Metalles ist. Bei zu geringer Packungsdichte des eingefüllten Metalles wird die Fortpflanzung der Reaktion behindert, in extremen Fällen sogar unterbunden, da die von einem reagierenden Drahtelement ausgehende Wärmenergie zu immer größeren Teilen nach außen abstrahlt bzw. an die Gefäßwände abgeleitet wird, ohne den umgebenden Draht hinreichend zu erwärmen.

Die vorstehend beschriebene Art der Reaktionsfortpflanzung erklärt die unter a) gemachte Feststellung, daß die Geschwindigkeit des Fortschreitens der Reaktionsfront in erster Linie von der Feinheit des eingebrachten Aluminiums abhängt. Sie zeigt gleichzeitig, daß der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Vorgang bei der untersuchten Reaktion die Überführung der festen Metallfüllung in die Dampfphase ist. Auch die Verringerung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit durch Wandeinflüsse b), wie sie z.B. in engen Röhren auftritt (3.12), erklärt sich aus den Energieverlusten, die in wandnahen Volumenelementen durch Wärmeableitung auftreten und die Verdampfung des Aluminiums verzögern. Wäre die Umsetzung von dampfförmigem Aluminium mit Sauerstoff oder ein Teilprozess dieser Reaktion geschwindigkeitsbestimmend, so müßte man einen starken Einfluß sowohl des O_2 -Ausgangsdruckes wie auch vor allem der Ausgangsstöchiometrie der beiden Reaktionspartner auf die Geschwindigkeit der Reaktionsausbreitung und die Dauer der Reaktion erwarten. Dies ist jedoch, wie sowohl die Aufnahmen hoher Bildfrequenz, wie auch die Auswertung der Lichtkurven, die ja gleichzeitig Auskunft über die Reaktionsdauer geben, beweisen, nicht der Fall.

4.3 Die Oxydation in der Gasphase.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Ein genauer Wert für die freiwerdende Energie E kann nicht angegeben werden, da das Oxydationsprodukt nur zum Teil als α -Korund anfällt, die Umwandlungswärme der von Wartenberg (7) bei der Aluminiumverbrennung gefundenen neuen Modifikation bei dem Übergang zu α -Korund jedoch nicht bekannt ist.

Daß der tatsächliche Reaktionsablauf nicht direkt von den Ausgangsstoffen zum Al_2O_3 führt, sondern über Suboxyde verläuft, erbrachten Aufnahmen der spektralen Emission (3.24), die deutlich die dem AlO zugeordneten Bandenspektren zeigen. Brewer und Searcy (9) haben gefunden, daß außer dem seit langem bekannten gasförmigen AlO (10) ein und nur ein weiteres gasförmiges Suboxyd im System $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ existiert und zwar Al_2O . Während nach ihren Feststellungen Al_2O die größere Bedeutung unter reduzierenden Bedingungen zukommt, z.B. beim Erhitzen von Al_2O_3 mit Al , ist das AlO unter oxydierenden Bedingungen überwiegend. Es entsteht beispielsweise schon beim Erhitzen von Al_2O_3 allein. Nimmt man also an, daß das AlO bei der Verbrennung von Aluminium das einzige wichtige Suboxyd darstellt, so sind die Reaktionsteilnehmer O_2 , O , Al_g , AlO und Al_2O_3 und die Umsetzung von Al in Al_2O_3 muß über eine Reaktionskette verlaufen. Die Teilprozesse einer solchen Reaktionskette lassen sich aus den vorliegenden Versuchen nicht bestimmen. Es ist jedoch zu erwarten, daß bei der Untersuchung der Al -Verbrennung charakteristische Merkmale einer Kettenreaktion beobachtet werden. Die normalerweise angewendete Methode, aus Druck- und Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit homogener Gasreaktionen die Frage nach dem Vorliegen einer Reaktionskette zu beantworten, versagt im vorliegenden Falle. Die Überführung des metallischen Aluminiums in die Dampfphase ist hier der langsamste Vorgang, und eine Reaktionskette kann gegebenenfalls nur mit maximal der Geschwindigkeit zur Umsetzung führen, mit der dampfförmiges Aluminium freigesetzt wird.

4.4 Die emittierte Strahlung - Einfluß der Reaktionsbedingungen.

Die Verbrennung führt bei den Gasmolekülen bzw. -atomen zur Anregung von Zuständen höherer Energie und zwar entweder durch die Reaktion selbst (innere Energiezufuhr) oder durch Wechselwirkungen mit anderen energiereichen Teilchen des Systems (äußere Energiezufuhr). Da diese angeregten Zustände nicht stabil sind, kehren die Moleküle nach einer mittleren Zeit unter Aussendung je eines Photons in wahrscheinlichere Zustände, d.h. solche geringerer Energie zurück. Die bei den hohen Verbrennungstemperaturen erzeugten großen Mengen an Ionen und freien Elektronen treten untereinander (Rekombinationsprozesse) sowie mit den neutralen Atomen und Molekülen des reagierenden Plasmas (frei - freie Übergänge) in Wechselwirkung und sind dadurch Ursachen der kontinuierlichen Strahlung, wie sie die Aufnahmen der spektralen Emission der Reaktion (3.2) zeigen.

Daneben besteht auch die Möglichkeit zu nicht strahlenden Energieübergängen, wenn bei Dreierstößen die beispielsweise bei den Rekombinationsprozessen freiwerdende Energie an ein drittes Teilchen abgegeben werden kann. Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten solcher Dreierstöße im Gasraum ist bei niedrigen Drucken gering, steigt jedoch mit wachsenden Drucken stark an. Ein wichtiger Einfluß ist vor allem auch den Dreierstößen an den Phasengrenzflächen, den sog. "Wandstößen" zuzuschreiben. Bei homogenen Gasreaktionen kommen dafür nur die Gefäßwände in Frage und das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Reaktionsgefäßes spielt eine große Rolle. Bei der untersuchten Reaktion ist jedoch zusätzlich ein Einfluß der Al-Füllichte, d.h. der pro Volumeneinheit des Reaktionsgefäßes ursprünglich eingebrachten Metallmenge und ihrer spez. Oberfläche zu erwarten. Die aus den bereits in Reaktion befindlichen Volumenelementen herausdiffundierenden Reaktionsprodukte erleiden Zusammenstöße mit der Metallfüllung sowie mit den flüssigen und festen Reaktionsprodukten, die bereits aus der Gasphase auskondensiert sind.

Auf Grund der geschilderten Vorgänge ist ein deutlicher Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die bei der Reaktion in Form von Strahlung freiwerdende Energie zu erwarten, je nach dem, ob durch sie die strahlenden oder die nichtstrahlenden Übergänge bevorzugt werden.

Eine Möglichkeit zur Prüfung dieser Vorstellungen bieten sowohl die in Abhängigkeit vom O_2 -Ausgangsdruck wie von der Al-Ausgangsmenge bei verschiedenen Reaktionsgefäßen mit Folien- und Drahtfüllung erhaltenen Lichtmengenwerte (3.331) wie auch die in 3.6 beschriebenen Beobachtungen.

4.41 Unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erzielte Lichtmengen, Abbildungen 19 - 22 (Seite 35 - 38).

Da sich die relative spektrale Emission im untersuchten Bereich (405 - 670 nm) als praktisch unabhängig von den Ausgangsbedingungen erwiesen hat (324), erscheint die Annahme vertretbar, daß dies auch für den Infraroten- und U.V.-Bereich des Spektrums zutrifft. Für diesen Fall ist die bei der Reaktion abgestrahlte Lichtmenge proportional der gesamten abgestrahlten Energie. Die Vollständigkeit der Verbrennung nimmt bei gleichem stöchiometrischem Verhältnis der Ausgangsstoffe mit wachsendem Sauerstoff-Ausgangsdruck merklich zu (3.52); bei einer Verdoppelung des Sauerstoffdruckes und entsprechender Aluminiummenge würde man also zunächst auch mindestens eine Verdoppelung der erzielten Lichtmenge erwarten. Die Versuche zeigen jedoch, daß mit Erhöhung des O_2 -Ausgangsdruckes unter sonst gleichen Bedingungen die erzielbare Lichtmenge in weit geringerem Maße als der Umsatz ansteigt (siehe auch Abb. 23). Nach dem im vorhergehenden Abschnitt Gesagten ist dies als Folge der durch die höhere Packungsdichte des Metalles im Reaktionsgefäß stark ansteigenden Wandeinflüsse, sowie der hohen Reaktionsdrucke zu erklären. Dem scheint die Feststellung zu widersprechen, daß im kleinen Reaktionsvolumen ($8,5 \text{ cm}^3$) beim Übergang von 350 auf 680 Torr die erzielbare Lichtmenge auf etwas mehr als das Doppelte ansteigt. Hierzu ist zu bemerken, daß der Ausgangsdruck von 350 Torr

bei den kleinen Reaktionsgefäßen eine untere Grenze darstellt, insofern als er gerade noch eine Reaktionsfortpflanzung der für die Reaktion charakteristischen Art zuläßt. Bei noch weiterer Verringerung des O_2 -Druckes und der vorgegebenen Aluminiummenge tritt wegen der geringen Packungsdichte des Metalls und den hohen Wandverlusten nur noch eine Weiterleitung der Reaktion über ein Verglimmen der Folie ein. Die beim kleinen Kolbenvolumen und 350 Torr geringen Lichtausbeuten sind also die Folge einer erschwerten Umwandlung des Metalles in den reaktionsbereiten Zustand.

Die Beobachtung, daß im gleichen Reaktionsgefäß bei einem bestimmten Sauerstoffdruck unter Verwendung von Aluminiumdraht weit höhere Lichtmengenwerte erzielt werden können, ergibt sich als eine Folge der bei der Folienverbrennung durch den raschen Reaktionsablauf bedingten hohen Reaktionsdrucke, sowie der großen spezifischen Oberfläche der verwendeten Folien.

4.42 Erklärung der unter 3.6 beschriebenen Beobachtungen.

Der steile Anstieg des Lichtstromes beim Zerplatzen unter Überdruck stehender Reaktionsgefäße läßt sich nach dem in der Einleitung dieses Abschnittes Gesagten als Folge der Verringerung der Wahrscheinlichkeit von Wandstößen durch die Zerstörung des Gefäßes und die Expansion des glühenden Gemisches aus Gas und Reaktionsprodukten (Druckabfall) deuten. In ähnlicher Weise ruft auch eine in einem langen zylindrischen Verbrennungsraum hin und her laufende Druckwelle periodische Dichteschwankungen in der Gasphase der reagierenden Zone und damit sich periodisch ändernde Stoßverhältnisse hervor. Daß eine Kugel, die unter sonst gleichen Bedingungen für die Lichterzeugung günstigste Form des Verbrennungsraumes darstellt, ergibt sich daraus, daß sie unter allen Hohlkörpern gleichen Volumens die geringste Wandfläche aufweist und außerdem dem Bestreben der Reaktion, sich nach allen Seiten mit gleicher Geschwindigkeit auszubreiten, am besten angepaßt ist.

Die Steigerung der abgestrahlten Energie beim Überzug der inneren Gefäßwände mit geeigneten Substanzen schließlich erklärt sich aus der von den Gasreaktionen her bekannten Tatsache, daß nicht nur die Größe der den Reaktionsraum begrenzenden Fläche, sondern auch ihre chemische und physikalische Beschaffenheit von Einfluß darauf sind, ob bei Stößen angeregter Moleküle diese ihre Energie an die Wand abgeben, oder ob sie elastisch reflektiert werden.

5. Zusammenfassung.

Die Zündung und das Abbrandverhalten von verteiltem metallischem Aluminium in Sauerstoff wird an 0,5 μ -Folien und Drähten mit 30 μ $\varnothing$ untersucht.

Zündungsversuche durch Zündgemische, Funkenentladung, Infraroteinstrahlung und Joul'sche Wärme zeigen, daß die Zündung grundsätzlich thermisch erfolgt. Die durch rasche Erwärmung bewirkte Zerstörung der Oxydhülle des Aluminiums leitet eine heftige Oxydation ein; diese verläuft bei genügend feiner Verteilung des Metalles in etwa 20 - 100 ms unter Umsetzung der überwiegenden Aluminiummenge in Al_2O_3 .

Durch Filmaufnahmen mit einer Bildfrequenz von 5000 B/sec wurde der Ablauf der Verbrennung untersucht und die Geschwindigkeit der Reaktionsfortpflanzung gemessen. Letztere liegt in Abhängigkeit von der Feinheit des zur Verbrennung gebrachten Aluminiums zwischen 0,7 und 12,7 m/sec. Wand-einflüsse führen zu einer Verringerung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

Aufnahmen der spektralen Emission im sichtbaren Bereich unter variierten Reaktionsbedingungen zeigen, daß diese weitgehend unabhängig vom Al/O_2 -Ausgangsverhältnis und vom Reaktionsdruck ist. Es treten AlO -Banden auf kontinuierlichem Untergrund auf. Die spektrale Verteilung zeigt, daß die Reaktionstemperatur 4000 $^{\circ}\text{K}$ übersteigt, die Reaktionspartner in dieser Umsetzungsphase also alle in gasförmigem Zustand vorliegen.

Messungen der unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erzielten Lichtmengen, sowie die Bestimmung des Umsetzungsgrades von Al in Al_2O_3 an Hand von O_2 -Restdruckmessungen zeigen, daß die emittierte Lichtmenge nicht nur von der umgesetzten Aluminiummenge, sondern in starkem Maße auch vom O_2 -Druck, der Verteilung des Metalles im Reaktionsgefäß und der Gefäßform abhängt.

Der Druckverlauf im Reaktionsgefäß wurde gemessen. Es ergibt sich, daß Druck- und Lichtmaximum zeitlich nahezu zusammenfallen. Periodische Druckänderungen führen zu synchronen Änderungen des Lichtstromes.

Die Reaktionsfortpflanzung ist, ebenso wie die Zündung, ein thermischer Effekt. Eine Umsetzung kann nur mit der Geschwindigkeit ablaufen, mit der die Metallfüllung durch die rasche Erhitzung in einen reaktionsbereiten Zustand übergeführt wird. Das Absinken der Lichtmenge (bezogen auf die umgesetzte Aluminiummenge) mit steigender Füllhöhe und höherem O_2 -Ausgangsdruck wird darauf zurückgeführt, daß die angeregten Moleküle in stärkerem Umfang nichtstrahlende Übergänge an Molekülen der Gasfüllung, insbesondere bei höherem Gasdruck und den Gefäßwänden erleiden, die sich in einer Aufheizung des Gefäßes und des Restgases auswirken.

Literatureangaben.

- (1) Forsythe und Easley, J. Opt.Soc.Am. 21, 685, (1931)
" " " J. Opt.Soc.Am. 24, 195 (1934)
- (2) Van Liempt und De Vriend, Rec.trav.chim.T. 54,2,239
(1935)
" " " " " Z.f.wiss.Photogr.34, 237
(1935)
" " " " " Rec.trav.chim.T 56,5,594
(1937)
- (3) Leo W. Z.f. angew. Photogr. IV 1, 3 (1942)
" " " " " IV 4,28 (1942)
- (4) Brockman, J.Opt.Soc.Am. 37, 652, (1947)
- (5) H.-J. Helwig, "Betriebsgesetze der Blitzlichtlampen
(Vacublitz)" Tech.wiss.Abh. OSRAM VI,
93 (1953)
- (6) G. Berlitz "Das piezoelekt. Meßverfahren"
VDI Zeitschrift 92 4/1950 S. 96 f
- (7) H.v.Wartenberg, Z.anorg. u.allg.Chem.269 1-2 S. 76-85
(1952)
- (8) J. Eggert, "The Initiation of Explosion by Light"
Proc.Roy.Soc. No. 1245 29. Juli 58 Vol.246,
S. 247
- (9) Leo Brewer und Alan W. Searcy "The gaseous Species of
the Al-Al₂O₃ System".
J. Amer.Chem.Soc. Vol. 73, S.5308 (1951)
- (10) Siehe z.B. G. Herzberg "Molekular Spectra and Molekular
Structure"
Prentice-Hall, Inc., New York, N.Y. 1939

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.Dr.h.c.
G.M. Schwab, möchte ich für das freundliche Einverständ-
nis zur Anfertigung dieser Arbeit, sowie für die Anleitung
und Hinweise bei ihrer Durchführung aufrichtig danken.

Herrn Professor Dr. E. Krautz bin ich für zahlreiche An-
regungen und die Möglichkeit zur Durchführung der spektro-
graphischen Aufnahmen, Herrn Direktor Dipl.-Ing. E. Bohlig
für sein Interesse und die tatkräftige Förderung der Ar-
beit zu großem Dank verpflichtet.

Der Firma OSRAM GmbH möchte ich meinen Dank für die Be-
reitstellung der zur Durchführung dieser Arbeit erforder-
lichen Mittel aussprechen.

L e b e n s l a u f

Ich wurde geboren am 23. April 1929 in Augsburg als Sohn des Oberingenieurs Johann Nikolaus Reiber und seiner Ehefrau Amalie geb. Distler.

Nachdem ich 4 Jahre lang die Volksschule in Augsburg besucht hatte, trat ich 1939 in das "Staatliche Realgymnasium Augsburg" ein. Bedingt durch die Kriegsereignisse besuchte ich in der Folgezeit die Oberschulen in Günzburg und Nördlingen und legte 1948 die Reifeprüfung am Realgymnasium zu Augsburg ab.

Im Frühjahr 1949 begann ich mit dem Studium der Physik an der Universität München, welches ich 1954 mit der Diplom-Hauptprüfung für Physik abschloß.

Seit dem 1. Juli 1954 bin ich in der Entwicklungsabteilung der Firma OSRAM GmbH, Werk Augsburg, beschäftigt, wo ich auch Gelegenheit hatte, die vorliegende Arbeit durchzuführen.

Hans Reiber

